

1639 566

ESTUDIO DE LA DESORCIÓN ESTIMULADA POR IONES DE ADSORBATOS EN SUPERFICIES DE INTERÉS TECNOLÓGICO (Al, Cu)

UNIVERSIDAD AUTONOMA MADRID
REGISTRO GENERAL

Entrada 01 N°. 200400008717
10/05/04 13:28:05

María Pilar LOZANO BERNAL

Departamento de Física Aplicada
FACULTAD DE CIENCIAS



ESTUDIO DE LA DESORCIÓN ESTIMULADA POR IONES DE ADSORBATOS EN SUPERFICIES DE INTERÉS TECNOLÓGICO (Al, Cu)

Tesis Doctoral

Ref. F.C. 34.083



Memoria presentada por

María del Pilar Lozano Bernal

Para optar al título de Doctora en Ciencias Físicas

Dirigida por el Prof. **D. José Luis de Segovia Trigo**

Madrid, 10 de mayo de 2004

A mi familia

A mis amigos y amigas

Agradecimientos

En primer lugar quiero expresar mi más sincero agradecimiento al profesor José Luis de Segovia por su insustituible labor como director de tesis.

Como tutor de este trabajo en la Universidad Autónoma de Madrid, agradezco a José María Sanz la presentación del mismo en el departamento de Física Aplicada.

Como supervisor de este trabajo en el CERN, agradezco a Noël Hilleret toda su dedicación y apoyo ofrecidos para realizar este trabajo. Gracias especialmente por su asesoramiento en el diseño y desarrollo del trabajo experimental.

Muchas gracias a Pierre Strubin, jefe del grupo de vacío del Cern, por su acogida en el grupo como estudiante de doctorado.

Agradezco al grupo de superficies y materiales del Cern su estímulo para comenzar este trabajo de investigación que ha concluido en mi tesis doctoral. Gracias a las ideas de Cristoforo Benvenuti y a Paolo Chiggiato porque gracias a ellos me interesé más aún en la física del ultra-alto vacío.

Gracias a Mauro Tadorelli por su colaboración en las medidas de caracterización.

Muchas gracias a Bernard Henrist, por su colaboración para realizar la instalación del sistema de vacío, por facilitarme todas las herramientas que necesitaba para realizar el trabajo experimental y por ser mi mejor compañero de laboratorio durante la realización de esta tesis.

Gracias a todos los miembros del grupo de vacío y del grupo de superficies y materiales en el Cern, por su amistad, su apoyo y porque siempre han estado disponibles para cualquier consulta que tuviera que hacerles.

Muchas gracias a los compañeros del Instituto de Materiales de Madrid y del departamento de Física Aplicada por su amistad y su apoyo para terminar este trabajo.

Agradezco todos los comentarios y sugerencias acerca del borrador de esta memoria a Juanjo, Inma, Yves, Elisa, Isabel y Luis.

Gracias a todas mis amistades, en el Cern, en Madrid y en Valencia, siempre han estado a mi lado, dándome su cariño y aliento.

Gracias a mi familia, por darme su comprensión y su cariño en cada momento, a pesar de la distancia.

INDICE

	Pag.
RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN y ANTECEDENTES	4
1.1 Objetivo	4
1.2 Desorción estimulada por iones	5
1.3 Laboratorio Europeo de Física Nuclear, CERN, y el proyecto del gran colisionador de hadrones, LHC	7
1.4 Desorción estimulada por iones en el LHC	10
1.5 Antecedentes de estudios de desorción estimulada por iones realizados en el CERN	11
1.5.1 Revisión bibliográfica de estudios previos de desorción estimulada por iones	13
1.5.2 Estudio del interés y la influencia de la desorción inducida por iones para el actual proyecto LHC	14
1.6 Presentación de la memoria	17
2. INTERACCIÓN DE IONES CON SUPERFICIES	
2.1 Fenomenología de la interacción de iones con superficies	18
2.1.1 Atrapamiento y re-emisión	20
2.1.2 Pulverización catódica	26
3. INTERACCIÓN GAS-SUPERFICIE	31
3.1 Adsorción	32
3.2 Fisisorción	34
3.3 Quimisorción	35
3.4 Quimisorción disociativa	36
3.5 Adsorción localizada, móvil e inmóvil	38
4. DESORCIÓN DE ADSORBATOS MEDIANTE IMPACTO IÓNICO	
4.1 Desorción estimulada por iones	40
4.2 Sección eficaz de desorción	46

	Pag.
5. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL	48
5.1. Cámara principal para el estudio de la desorción	49
5.2. Espectrómetro de masas tipo cuadrupolo (QMS)	50
5.3. Generación de iones	58
5.4. Línea de introducción de gases	59
5.5. Preparación de las muestras	60
5.6. Propiedades físico-químicas de los materiales estudiados	61
6. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	
6.1. Identificación de gases mediante el QMS	62
6.1.2. Fragmentación y sensibilidad del QMS para cada gas	64
6.1.3. Determinación de la presión parcial de cada gas	68
6.1.3.1. Sistema de ecuaciones	68
6.1.3.2. Método de resolución	69
6.2. Determinación de la eficiencia y sección eficaz de desorción	71
6.2.1. Ecuaciones básicas	71
6.2.2. Velocidad de bombeo del sistema	73
6.2.3. Metodología del experimento	75
6.2.4. Cálculo de la eficiencia y sección eficaz	76
7. FIABILIDAD E INCERTIDUMBRE DE LAS MEDIDAS	85
7.1. Cobre OFHC ‘as received’	86
7.2. Aluminio ‘as received’	88
7.3. Cobre electro depositado ‘as received’	90
7.4. Cobre OFHC después de calentar a 200°C durante 24 horas	92
7.5. Cálculos de la incertidumbre de las medidas	
7.5.1. Magnitudes de entrada	94
7.5.2. Magnitudes de salida	95
7.5.2.1. Presión total	95
7.5.2.2. Sensibilidad y fragmentación del QMS	97
7.5.2.3. Presión parcial	99
7.5.2.4. Velocidad de bombeo	104
7.5.2.5. Eficiencia de desorción	104
7.5.2.6. Área bombardeada de la muestra	105

	Pag.
7.5.2.7 Dosis de iones incidentes acumulada	105
7.5.2.8 Sección eficaz de desorción	106
7.6 Resumen de los cálculos	108
8. CARACTERIZACIÓN DE LAS SUPERFICIES	110
8.1 Técnicas utilizadas: XPS y SIMS	111
8.2 Cobre OFHC	113
8.2.1 Resultados obtenidos por XPS y SIMS	113
8.2.2 Influencia del tratamiento térmico en la composición superficial del cobre OFHC	119
8.3 Cobre electro depositado	121
8.3.1 Resultados obtenidos por XPS y SIMS	121
8.3.2 Influencia del tratamiento térmico en la composición superficial del cobre electro depositado	124
8.4 Aluminio	126
8.4.1 Resultados obtenidos por XPS y SIMS	126
8.4.2 Influencia del tratamiento térmico en la composición superficial del aluminio	128
9. EFICIENCIA DE DESORCIÓN PARA CADA MATERIAL	130
9.1 Cobre OFHC	
9.1.1 Cobre OFHC ‘as received’	131
9.1.2 Cobre OFHC después de los tratamientos térmicos	133
9.2 Aluminio	
9.2.1 Aluminio ‘as received’	137
9.2.2 Aluminio después de los tratamientos térmicos	139
9.3 Cobre electro depositado	
9.3.1 Cobre electro depositado ‘as received’	143
9.3.2 Cobre electro depositado después de los tratamientos térmicos	144

	Pag.
10. EFICIENCIA DE DESORCIÓN SEGÚN EL TRATAMIENTO TÉRMICO	
10.1 Materiales en estado 'as received'	147
10.2 Materiales después de hornear 24 horas a 80°C	150
10.3 Materiales después de hornear 24 horas a 120°C	152
10.4 Materiales después de hornear 24 horas a 150°C	154
10.5 Materiales después de hornear 24 horas a 200°C	156
11. SECCIÓN EFICAZ DE DESORCIÓN ESTIMULADA POR IONES	159
12. MODELO DE ADSORCIÓN, DESORCIÓN Y REACCIONES DE SUPERFICIE	167
12.1 Composición del gas residual en la cámara de análisis	167
12.2 Caracterización de las superficies	169
12.2.1 Cobre OFHC por XPS y SIMS	170
12.2.2 Cobre electro depositado por XPS y SIMS	171
12.2.3 Aluminio por XPS y SIMS	173
12.3 Eficiencia y sección eficaz de desorción	175
12.4 Modelo de adsorción, desorción y reacciones de superficie	178
13. CONCLUSIONES	182
Bibliografía	187
Lista de símbolos	194
Publicaciones y comunicaciones	195

RESUMEN

En los grandes sistemas de ultra-alto vacío como los aceleradores de partículas y los reactores de fusión, la obtención de presiones en esta región está limitada, entre otros fenómenos, por la desorción estimulada por iones en las superficies interiores del sistema. Esta limitación se observó por primera vez en el acelerador ISR (Anillo de almacenamiento de iones) del CERN (Centro Europeo de investigación nuclear). La interacción del haz de protones que circula por el anillo con el gas residual produce iones que son repelidos hacia las paredes de los tubos que lo contienen. El impacto de estos iones estimula la desorción y por tanto el aumento de presión del gas residual. El incremento de gas residual se traduce en un incremento de iones que bombardean las paredes del sistema, produciéndose así un fenómeno de realimentación positiva que provoca la inestabilidad del acelerador, o bien en el caso de los reactores de fusión, el enfriamiento del plasma.

El criterio de selección de los materiales utilizados para la construcción de los tubos por donde circulará el haz de protones se basa en diferentes parámetros como el coste, las propiedades mecánicas, las propiedades eléctricas y de forma muy especial, en sus características de degasificación bajo el impacto de partículas o térmicamente. En este trabajo se ha estudiado la desorción estimulada por iones en materiales técnicos que serán utilizados para la construcción de las cámaras de vacío del LHC (Gran colisionador de hadrones). Estos materiales son el cobre OFHC, el cobre electrodepositado en acero inoxidable y el aluminio.

Para realizar las medidas de desorción estimulada por iones en estos materiales, se ha diseñado y puesto a punto el sistema experimental. En el porta-muestras se han instalado hasta 8 muestras, y esto ha permitido comparar los distintos materiales entre sí, al encontrarse expuestos a las mismas condiciones. El diseño de la línea de introducción de gases ha permitido determinar experimentalmente la velocidad de bombeo para cada gas estudiado. El espectrómetro de masas de tipo cuadrupolar se ha calibrado in-situ tomando como referencia el manómetro de ionización del tipo Bayard-Alpert. Las cámaras de bombeo diferencial del cañón de iones han sido equipadas con

lentes electrostáticas que han permitido la focalización y deflexión del haz incidente en las muestras. Para realizar esta focalización y para determinar el diámetro del haz de iones incidentes, se ha instalado una ‘muestra móvil’ utilizada como pantalla de las muestras. En el laboratorio hemos realizado las medidas con iones de argón. Por una parte porque es conveniente utilizar gases neutros para evitar reacciones químicas entre los adsorbatos y el ion incidente y, por otra parte, porque su masa atómica (40 uma.), es la más parecida al ión más pesado que puede producirse a partir del gas residual, i.e. el CO_2 (44 uma.). Es evidente que la desorción estimulada por iones es mayor para iones con mayor masa atómica, pues la desorción, en principio, obedece al intercambio energético producido en el choque inelástico entre el ion incidente y el adsorbato.

Se ha estudiado la desorción inducida en las muestras en condiciones ‘as received’ es decir, cuando no se realiza ningún tratamiento especial en los materiales, y después de realizar tratamientos térmicos que consisten en calentar durante 24 horas el conjunto muestras-sistema experimental. Los tratamientos térmicos se han realizado a 80, 120, 150 y 200°C. En los sistemas de ultra-alto vacío se suele realizar el ‘horneado’, conocido familiarmente como ‘bake-out’, a temperaturas superiores a las mencionadas y hasta el presente se han realizado estudios de desorción en superficies tratadas a temperaturas superiores. El presente estudio se realiza con temperaturas inferiores porque algunas zonas del futuro LHC, en especial las zonas de los detectores, no podrán ser horneadas a altas temperaturas.

Los resultados obtenidos en este trabajo se pueden separar en tres grupos, ordenados aquí según su importancia:

- (1) Se han determinado, por primera vez, los valores de la eficiencia de desorción del H_2 , H_2O , Ar, CO, CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_6 y C_3H_8 estimulada por iones en función de la dosis de iones incidentes en las superficies de estos materiales, y en los 5 estados de preparación de las muestras: ‘as received’, y después de 24 horas de un tratamiento térmico a 80°C, 120°C, 150°C y 200°C

- (2) Además, la tasa de moléculas desorbidas en función del número total de moléculas desorbidas se ha utilizado para determinar la sección eficaz de desorción para el H_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_6 y C_3H_8 en estos materiales y estados de preparación de las superficies.
- (3) Se ha realizado la caracterización de las superficies mediante las técnicas de análisis XPS y SIMS, y en función de la dosis de iones de argón de 3 keV incidentes en las muestras. La técnica XPS se ha utilizado para caracterizar las superficies 'as received' y después del tratamiento a 200°C durante 24 horas, mientras que la técnica SIMS sólo se ha utilizado para el estudio de las superficies 'as received'.

Debido al carácter técnico de los materiales, en este trabajo se ha realizado un cuidadoso estudio de la desviación estándar y la incertidumbre de los resultados. La dispersión de los resultados obtenidos, para el mismo material y en el mismo estado de preparación, se ha considerado en la interpretación de las medidas realizadas.

Para facilitar la comparación de los resultados en los diferentes materiales y estados, se ha definido la eficiencia de desorción total, que consiste en la suma de las eficiencias para cada gas. Por una parte se ha estudiado la eficiencia en cada material, sin compararlo con los otros, y en los diferentes estados de preparación de superficies, y por otra parte se han comparado los materiales entre sí para el mismo estado de preparación de superficies.

La caracterización de las superficies mediante las técnicas XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) y SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) se ha relacionado con el estado de los adsorbatos en la superficie. Como conclusión de este trabajo se propone un modelo de adsorción, desorción y reacciones de recombinación inducidas por la interacción de los iones en los materiales estudiados.

1. INTRODUCCIÓN y ANTECEDENTES

En este capítulo se presentan los objetivos de esta investigación y su importancia para los grandes sistemas de ultra-alto vacío. También se describen el CERN (Laboratorio Europeo de Física Nuclear) y el LHC (Gran colisionador de hadrones), debido a que la parte experimental se ha realizado en este centro como una necesidad del proyecto LHC. Además, se exponen los antecedentes a este trabajo de investigación, de una parte los trabajos realizados en el CERN, tanto para el proyecto LHC como para proyectos anteriores a éste y, de otra, los estudios previos de desorción estimulada por iones realizados en otros laboratorios.

1.1 Objetivo

El trabajo de investigación tecnológico desarrollado en esta tesis surge de la necesidad, entre otras, de los grandes sistemas de ultra-alto vacío, especialmente aceleradores de partículas, de trabajar en condiciones estables que aseguren su correcta operación. Uno de los fenómenos que provocan la inestabilidad de su funcionamiento consiste en el incremento de la presión residual debido a la interacción de iones con las paredes de las cámaras de vacío, fenómeno conocido como **desorción estimulada por iones**.

Actualmente en el **CERN** se está desarrollando el proyecto del gran colisionador de hadrones, **LHC**, y esta investigación de la desorción estimulada por iones es de gran importancia para prevenir la inestabilidad en su funcionamiento. Además, este fenómeno está estrechamente relacionado con la intensidad máxima obtenible del haz de partículas almacenado en el colisionador. Como se ha indicado, este estudio también es de aplicación a la tecnología de vacío en general y, muy especialmente, a la preparación de superficies mediante pulverización catódica y deposición por plasma. La parte experimental de esta tesis se ha desarrollado en el Grupo de Vacío del CERN, pero con la dirección de tesis, análisis e interpretación de resultados en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC). Es de señalar la gran colaboración entre la dirección de la tesis y el laboratorio del CERN.

1.2 Desorción estimulada por iones

En los sistemas de alto y ultra-alto vacío la presión límite alcanzable, así como la composición del gas residual, está limitada por los procesos de adsorción y desorción (Alpert 1958; Lewin 1965; de Segovia 1966; Redhead, Hobson et al. 1993). En el caso de los aceleradores de partículas de altas energías, anillos de almacenamiento y máquinas de fusión, la presión del gas residual y su composición tienen un efecto importante sobre la intensidad del haz de partículas. Para que las partículas del haz puedan circular durante varias horas sin pérdidas causadas por choques con el gas residual, la presión requerida debe estar por debajo de 10^{-8} Pa. Además, las pérdidas de energía del haz dependen del número atómico de las especies del gas residual y, por tanto la naturaleza del gas residual es, también, de gran importancia.

Los principales mecanismos de liberación de gases de las superficies internas en sistemas de ultra-alto vacío son la desorción térmica, la desorción inducida por el impacto de electrones, iones y fotones, la vaporización, la difusión de gas desde el sólido con su resultante desorción y la penetración de gas a través de las paredes (de Segovia 1999). Los problemas encontrados en el diseño de las cámaras de vacío de los aceleradores, con la complicación adicional al estar las superficies a temperaturas criogénicas han sido discutidos por Mathewson (Mathewson 1993). En las cámaras de vacío de los aceleradores de partículas la limitación de la presión se debe principalmente a los fenómenos de desorción estimulada por fotones, iones y electrones (Gröbner 1999). Por todo esto, las características del vacío de un acelerador de partículas están condicionadas por la desgasificación dinámica durante su funcionamiento y las posibles inestabilidades que podría provocar, con lo que la presión estática pasa a un segundo plano. Para disminuir los efectos debidos a la desorción térmica, la estimulada por fotones e iones de los materiales utilizados en la construcción de estos grandes sistemas de ultra-alto vacío, es necesario desarrollar una tecnología adecuada para el tratamiento de las superficies, así como la posibilidad de utilizar nuevos materiales y determinar a priori sus principales características, tales como la eficiencia de desorción y las características de ‘gasificación’ bajo condiciones de impacto de iones con superficies.

Como hemos indicado anteriormente, la desorción estimulada por iones de las paredes de las cámaras de vacío es una de las principales causas de desgasificación en los grandes colisionadores de hadrones, aceleradores de partículas, máquinas de fusión (imposibilitando la obtención de la fusión) y, en general, en todos los sistemas de ultra-alto vacío en los que se produzcan plasmas que interaccionen con las paredes de las cámaras (Calder 1974; Cohen 1976; Waelbroeck 1976; Bauer 1978; Ginot 1978). En el caso de los aceleradores de partículas, este fenómeno limita la intensidad del haz de partículas. Las fases de este proceso son como sigue: (1) antes de inyectar el haz de partículas en el acelerador, la presión residual del sistema de vacío debe ser inferior a 10^{-8} Pa, (2) cuando se inyecta el haz de protones y se incrementa su corriente, se produce un fenómeno de avalancha y la presión aumenta hasta valores que impiden el mantenimiento del haz. Este aumento de presión es provocado por la desorción del gas absorbido en las paredes de las cámaras de vacío por el impacto de los iones. Este fenómeno se observó, por primera vez, en el anillo de almacenamiento de iones, ISR, del CERN (Fischer 1972). Cuando se aumenta la corriente del haz y debido al potencial espacio-carga creado por los protones, los iones del gas residual son repelidos y acelerados contra las paredes de las cámaras de vacío. El impacto de estos iones desorben gases absorbidos en las superficies del sistema, aumentando así la presión del gas residual y el número de iones que de nuevo son repelidos por el haz (Gröbner and Calder 1973; Calder 1974). El flujo de iones que bombardea las paredes del sistema esta formado por las especies contenidas en el gas residual; las más abundantes en un sistema de ultra-alto vacío cuando alcanza el vacío limite son H_2 , CH_4 , CO y CO_2 . Además, la desorción inducida por la interacción de este flujo de iones con las paredes del sistema hace cambiar las proporciones relativas en su composición. En el laboratorio hemos realizado las medidas con iones de argón. Por una parte porque es conveniente utilizar gases neutros para evitar reacciones químicas entre los adsorbatos y el ion incidente y, de otra, la elección de este gas se basa en que su masa atómica (40 uma.), que es la más parecida al ion más pesado que puede producirse a partir del gas residual, i.e. el CO_2 (44 uma.). Es evidente que la desorción estimulada por iones es mayor para iones con mayor masa atómica, pues la desorción, en principio, obedece al intercambio energético producido en el choque inelástico entre el ion incidente y el adsorbato (Hilleret 1980).

1.3 Laboratorio Europeo de Física Nuclear, CERN, y el proyecto del Gran Colisionador de Hadrones, LHC

El CERN es el mayor centro mundial de investigación en física de partículas. Creado en 1954, este laboratorio fue una de las primeras empresas comunes europeas y ha llegado a ser un ejemplo relevante de colaboración internacional. De los 12 firmantes iniciales de la convención del CERN, el número de estados miembros ha aumentado a los 20 actuales. El laboratorio está situado en la frontera Franco-Suiza, al oeste de Ginebra y al pie de las montañas del Jura. La mitad de los físicos de partículas del mundo, alrededor de 7000 científicos de unas 500 universidades y más de 80 nacionalidades, utilizan las instalaciones del CERN. El objetivo del CERN es estudiar la estructura de la materia y el comportamiento de sus fragmentos. Aunque la investigación fundamental es la razón de la existencia del CERN, este centro desempeña también un papel primordial en el desarrollo de tecnologías del futuro. Desde la ciencia de materiales hasta la informática, la física de partículas exige realizaciones tecnológicas muy avanzadas, por lo que el CERN es un importante banco de ensayos para la industria. Los aceleradores de partículas y los detectores son los mayores y más complejos instrumentos científicos que actualmente existen. La misión del CERN es proporcionar a los físicos haces de partículas de alta energía para emplearlos en sus experimentos. Los aceleradores del CERN suministran diferentes tipos de partículas que permiten realizar toda clase de experimentos. Existen dos tipos de aceleradores, lineales y circulares, y el CERN dispone de ambos. Los aceleradores utilizan potentes campos eléctricos para aumentar la energía del haz de partículas. Los campos magnéticos se emplean para mantener el haz estrechamente focalizado, y en las máquinas circulares para guiar las partículas en el interior del anillo. Los aceleradores y los anillos de almacenamiento requieren trabajar en vacío con presiones residuales muy bajas, como ya hemos indicado menor que 10^{-8} Pa. De aquí la gran importancia de reducir la 'gasificación' a los menores valores posibles y, por tanto, desarrollar nuevos métodos de tratamiento y nuevos materiales, razón por la que el CERN financia la investigación en este campo y beca a doctorandos.

El gran colisionador de hadrones, LHC, es actualmente el proyecto más importante para el CERN. Su construcción fue aprobada por el consejo del CERN en diciembre de 1994. En esta máquina se provocarán colisiones protón-protón con energía de 14 TeV en el centro de masas y luminosidad de $10^{34} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. También producirá colisiones de iones pesados (Pb) con una energía en el centro de masas de más de 1000 TeV y una luminosidad que excederá los $10^{27} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (LHC-Study-Group 1995). Este acelerador se instalará en el túnel subterráneo, ya existente, del Gran colisionador de Electrones y Positrones (LEP), de 27 Km de perímetro. El esquema básico del LHC consiste en 8 secciones rectas y 8 arcos. Los imanes superconductores de curvamiento tienen que operar a temperaturas de 1.9 K para alcanzar el campo magnético de 9 T requerido; por esta razón, estarán montados en un criostato, el cual contendrá en su interior los dos tubos por donde circularán los dos haces de protones en sentidos opuestos, cada uno de ellos con una energía de 7 TeV y 530 mA. En las secciones de curvamiento la cámara de vacío estará en contacto con el helio a 1.9 K que es la temperatura de los imanes superconductores y, por tanto, las paredes de la cámara supondrán una excelente bomba criogénica (Benvenuti 1999). El LHC será el primer anillo de almacenamiento de alta energía con parte de su **sistema de vacío a temperaturas criogénicas** y que estará expuesto a una intensa radiación sincrotrón emitida por el haz de protones. Para reducir el consumo de potencia criogénica, la carga de calor de la radiación sincrotrón emitida por el haz de protones y la disipación de potencia resistiva de las corrientes de imagen serán absorbidas por una pantalla del haz que operara entre 5 y 20 K y estará situada en el interior de la cámara de vacío. Esta pantalla consistirá en una capa interna de cobre con un grosor compatible con los requerimientos de impedancia y suficientemente fina para minimizar las fuerzas inducidas por el campo magnético del tubo que la contiene y que es un material de baja permeabilidad magnética, como el acero inoxidable, que tiene la fuerza mecánica necesaria. Entre 5 K y 20 K, el H_2 absorbido en la pantalla del haz tiene una presión de vapor que aumenta rápidamente cuando el cubrimiento se aproxima a una monocapa. Para evitar este inconveniente, la pantalla estará perforada con orificios que comunicarán el interior de la cámara por donde circulara el haz con el criostato a 1.9 K. (Mathewson 1993). En la figura 1.1 se muestra una fotografía de un prototipo de tubo con la pantalla interior perforada.

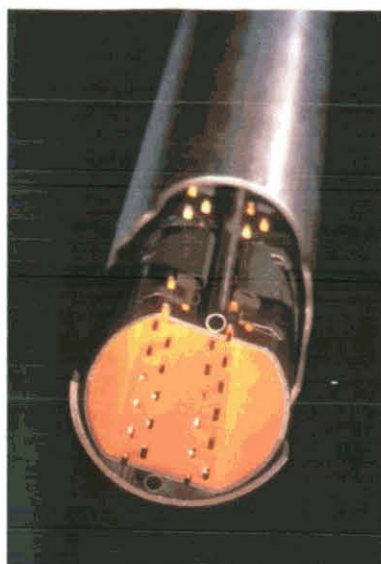


Figura 1. 1 Fotografía de un prototipo del tubo con pantalla perforada por donde circularán los haces de protones en el futuro LHC.

En las secciones rectas, que supone aproximadamente 3 km (i.e. 10%) de la máquina y que estarán a temperatura ambiente, hay que determinar los requisitos de velocidad de bombeo para garantizar la estabilidad del haz de protones en presencia del fenómeno de desorción estimulada por iones. El diseño general del sistema de vacío se ha presentado en varias conferencias (Angerth, Bernitelli et al. 1994; Angerth, Bernitelli et al. 1995; Gröbner 1995; Gröbner 1998).

El criterio de selección de los materiales utilizados para la construcción de los tubos por donde circulará el haz de protones se basa en diferentes parámetros como el coste, la longitud de radiación, las propiedades mecánicas, las propiedades eléctricas y de forma muy especial, en sus características de degasificación bajo el impacto de partículas o térmicamente (Hauviller 1993). Los materiales investigados en este trabajo han sido: **cobre OFHC, aluminio y cobre OFHC electro depositado**. El objetivo específico de esta investigación han sido los tratamientos térmicos de superficie en la reducción de las tasas de degasificación por desorción estimulada por iones. Estos materiales son de interés porque en las regiones de inyección de haces al acelerador, el apantallamiento del haz consiste en un tubo de acero inoxidable con un recubrimiento interior de Cobre OFHC (Oxygen free high conductivity) colaminado o electro depositado; por otra parte, el aluminio se utilizará en las zonas experimentales del colisionador.

1.4 Desorción estimulada por iones en el LHC

Respecto al proyecto LHC, en 1996 se realizó un análisis teórico de la estabilidad en colisionadores superconductores de protones de altas energías en presencia del fenómeno de desorción estimulada por iones (Turner 1996). Para que el sistema sea estable las superficies tendrán que desorber el menor número posible de moléculas y la velocidad de bombeo tendrá que ser suficiente para evacuar las moléculas desorbidas. Se define la eficiencia de desorción estimulada por iones, η_i , como el número neto de moléculas desorbidas del gas i , por cada ión incidente sobre la pared. El límite de estabilidad se expresa mediante la condición de que el producto de la intensidad del haz de protones acelerados I por la eficiencia de desorción tiene que ser menor que un valor crítico dado por la velocidad efectiva de bombeo del sistema, S_{eff}

$$(\eta_i I)_{crit} = \frac{e}{\sigma} S_{eff}$$

donde e es la carga del electrón y σ la sección de ionización de las moléculas del gas residual en fase gas para protones de alta energía. En las partes que operan a temperaturas criogénicas, las paredes de las cámaras de vacío ofrecen un sistema de bombeo lineal con una alta velocidad de bombeo efectiva y de esta forma el valor crítico se ve incrementado. Para el H_2 la estabilidad estará asegurada si el producto $\eta_i I$ no excede de 1300 A, mientras que para el CO este valor es de 700. Para un valor inicial típico de η_i de alrededor de 5 moléculas/ion, el producto $\eta_i I$ es inferior al valor crítico, sin embargo, a medida que aumentan las capas absorbidas en la superficie, aumenta el valor de la eficiencia de desorción alcanzando valores de 10^4 moléculas/ion para varias monocapas (Hilleret and Calder 1977). Esto implica que inicialmente la superficie interior de la pantalla del haz tendrá que estar lo mas libre posible de gases que puedan desorberse.

Desde la observación en el ISR (Intersection Storage Ring) de los incrementos de presión, llamados ‘pressure bumps’, se han realizado medidas de η_i . Estas medidas se realizaron a temperatura ambiente (Achard 1976; Mathewson 1976; Achard, Calder et al. 1978; Hilleret 1980) y también a temperaturas criogénicas (Hilleret and Calder 1977; Dietrichs 1993; Barnard, Bojko et al. 1996), los resultados de estos estudios se presentan en los siguientes apartados.

1.5 Antecedentes de estudios de desorción estimulada por iones realizados en el CERN

Acerca de las investigaciones previas de la desorción estimulada por iones, en los años 70 se realizaron varios trabajos en el CERN. Como ya se ha comentado anteriormente, esto fue debido a la importancia de este fenómeno en la estabilidad del colisionador ISR. El objetivo de los trabajos realizados en esa época era encontrar los materiales para los sistemas de vacío y los tratamientos de los mismos que asegurasen la estabilidad del colisionador, mediante la disminución de la eficiencia de desorción (Jones, Jones et al. 1972; Jones, Jones et al. 1973). En este colisionador el sistema de vacío estaba a temperatura ambiente y la energía de los iones incidentes en las paredes de las cámaras de vacío se estimó en 2 keV. En 1976 se midieron las eficiencias de desorción del titanio, aluminio y acero inoxidable 316LN, todos ellos materiales tecnológicos utilizados para el ISR (Mathewson 1976). Las medidas se realizaron con un cañón de iones $^{15}\text{N}_2^+$ y la energía de los iones incidentes utilizados en los experimentos iba desde 0.5 a 3 keV. Se observó que el bombardeo con iones producía significativa desorción de los gases: H_2 , CH_4 , CO y CO_2 . Se midieron las eficiencias de desorción estimulada por iones para cada gas y para cada material en las condiciones siguientes: (1) antes de hornear el sistema que contenía las muestras y (2) después de calentar el sistema a 300°C y a 200°C , durante periodos de diferente duración: 6, 12, 18 y 24 horas. Para cada tratamiento se utilizó un grupo de muestras nuevo. También se midieron las diferentes muestras antes y después de limpiar la superficie mediante una descarga de argón o de $^{14}\text{N}_2$, en las muestras no horneadas y después de un tratamiento térmico durante 24 horas a 300°C . Por último, se realizaron medidas en muestras expuestas a plasmas de 90% argón y 10% oxígeno, pero esta descarga se realizó en un sistema externo. Antes del horneado se midieron valores de eficiencia total del orden de 20 moléculas/ion. Después de los tratamientos a 300°C , siendo el más eficiente el de 24 horas de duración, este valor se reducía a 5 moléculas/ion. Para los ciclos a 200°C , se observaron diferencias menos significativas entre los diferentes tiempos de tratamientos térmicos, siendo también en este caso el ciclo de 24 horas de duración es el más eficiente con un resultado de una eficiencia total del orden de 9 moléculas/ion. En general los valores de η_{H_2} y η_{CO} resultaron 10 veces mayores que η_{CO_2} y η_{CH_4} independientemente de la temperatura y tiempo de tratamiento térmico. En el caso de la limpieza de las superficies mediante el plasma de argón, el valor de la eficiencia total era un

orden de magnitud menor que el mínimo medido después del horneo a 300°C. Sin embargo, después de este tratamiento se observó la desorción de argón implantado en la superficie. Para el caso de la descarga con nitrógeno, los resultados obtenidos eran similares, pero la desorción observada para la masa 28 aumentaba debido a la implantación de nitrógeno en la superficie. Esto se comprobó mediante el análisis Auger de la superficie, que revelaba una concentración de nitrógeno del orden del 45 %. La descarga gaseosa externa de 90% argón y 10% oxígeno reducía el valor de la eficiencia total a 2.46 moléculas/ión. Después de las descargas gaseosas se hornearon las muestras a 300°C durante 24 horas y se midió un valor de η total de 1.86 moléculas/ión siendo el valor de $\eta_{CO} = 0.49$ moléculas/ión, el mayor de entre los gases medidos.

También en 1976 se realizaron medidas en Inconel 600 e Inconel 625, materiales de interés en la construcción de las cámaras de vacío de los reactores de fusión (Mathewson 1976) llegando a conclusiones similares a las anteriores en cuanto a la eficiencia de los tratamientos térmicos y limpieza por descarga de gases. En este caso, además de experimentar con los plasmas de argón y nitrógeno, también se utilizó plasma de hidrógeno. Después de exponer las muestras a este plasma se observó un aumento relativo de la desorción de CH₄, que se asociaba a la implantación de iones de hidrógeno en el material y su posterior desorción como metano. En ese mismo año se realizó otra serie de medidas en acero inoxidable, cobre OFHC, titanio y aluminio (Achard 1976) con iones incidentes de K⁺ en el campo de energías de 0 a 2 keV. Se observó que los valores de η_i medidos para cada gas i , aumentaban con la energía de los iones incidentes, tanto para las muestras antes del horneo como después de un horneo de 24 horas a 300°C. Los resultados con estos iones, K⁺, resultaron similares a los obtenidos en las medidas precedentes con iones de ¹⁵N₂⁺, pues la diferencia de la masa de estos iones es relativamente pequeña.

Para los materiales de interés tecnológico citados en los párrafos anteriores, se realizó un estudio semejante de desorción estimulada por iones de K⁺ y electrones, con energía incidente de 1400 eV, comparando el efecto de la temperatura de horneo en la eficiencia de desorción (Achard, Calder et al. 1978). La similitud de los resultados obtenidos para todos los materiales se explicó asumiendo la existencia de una capa superficial de óxido porosa que presenta una gran absorción de gases.

Otro trabajo de relevante importancia fue el estudio de la eficiencia de desorción en función de las capas de hidrógeno condensadas sobre una muestra de acero inoxidable (Hilleret and Calder 1977). En ese caso, se utilizaron iones de H_2^+ y de Ar^+ , en el intervalo de energías de 0.5 a 10 keV.

Con el objetivo de explicar la evolución en la composición del gas residual durante los aumentos de presión producidos en el ISR, se investigó la desorción estimulada por iones de diferente masa (Hilleret 1980). El material estudiado fue el acero inoxidable en el que se realizaron experimentos a varias temperaturas (300 K, 77 K, 4,2 K). En este trabajo se determinó la eficiencia de desorción relativa al hidrógeno, o sea que para un gas i la eficiencia de desorción relativa se define como η/η_{H_2} . Según los resultados obtenidos, los iones incidentes más pesados son más eficientes en desorber moléculas, y la eficiencia es mayor para las moléculas más pesadas, como el CO y el CO₂. No se observó influencia de la temperatura de la superficie en la eficiencia de desorción, excepto para los casos en que se modificaba el cubrimiento de la superficie debido al bombeo criogénico.

1.5.1 Revisión bibliográfica de otros estudios previos de desorción estimulada por iones

También en los años 70, en otros laboratorios aparte del CERN, se realizaron estudios de desorción estimulada por iones en materiales de interés en la construcción de aceleradores de partículas y reactores de fusión, con el objetivo de encontrar materiales y tratamientos para obtener la menor eficiencia de desorción. Se estudiaba el valor de eficiencia total para comparar entre los diferentes tiempos y temperaturas de horneado, como se ha explicado previamente, y también se estudiaba la influencia de los tratamientos de limpieza de las muestras. Por ejemplo, se comparaba el efecto sobre el acero inoxidable del tratamiento de desengrasado y de limpieza ácida mediante un concentrado de HF. En los resultados se observó una influencia significativa en el valor de la eficiencia de desorción de estos procesos de limpieza. Las muestras se estudiaban mediante la interacción de iones de argón a 1000 eV y también mediante desorción estimulada por electrones de 500 eV (Edwards Jr. 1979).

Con el objetivo de estudiar el mecanismo de la desorción inducida por iones, en 1980 se estudió la influencia, en el valor de η_i , del acero inoxidable 304L, cuando su superficie se exponía previamente a diferentes gases (Erlandsson 1980). Los experimentos se realizaban a temperatura ambiente, con iones de argón a una energía ~ 520 eV. La influencia más

importante en la desorción se observaba después de la exposición de la superficie a H_2O y a O_2 . El incremento de η_i después de exponer la superficie a estos gases mostraba que el mecanismo de la desorción inducida por iones estaba gobernado por un mecanismo más complejo que un simple proceso de adsorción-desorción, donde las moléculas de las especies expuestas mantienen su identidad. El modelo propuesto explica el cambio de η_i en términos de las reacciones químicas en la capa de óxido del acero inoxidable.

El estudio de la interacción de iones con materiales también es fundamental en la aplicación de la pulverización catódica para depositar capas finas. En 1981 se revisaron los procesos físicos relevantes cuando se utiliza esta técnica y entre éstos se encuentra la desorción estimulada por iones de los gases adsorbidos en la superficie (Carter and Armour 1981). La energía de los iones incidentes en ese estudio es del orden de 1 keV.

Como algunos sistemas de ultra-alto vacío no pueden ser horneados ‘in-situ’, con el fin de conseguir la menor tasa de degasificación, la elección del material y su tratamiento en estos casos es aún de mayor importancia. Con el propósito de obtener el material más apropiado para cada aplicación, se han realizado estudios comparativos entre diferentes materiales expuestos al mismo tratamiento, por ejemplo entre el acero inoxidable 304 y el aluminio 6061/63, aunque en estos casos sólo se ha comparado la degasificación térmica (Dylla, Manos et al. 1993).

1.5.2 Estudio del interés y la influencia de la desorción inducida por iones para el actual proyecto del LHC

Como ya se ha mencionado, en el caso del proyecto LHC, el 90% de las paredes de las cámaras por donde circularán los haces de protones estarán a temperaturas criogénicas. Por tanto, para garantizar la estabilidad de la presión, los primeros estudios de la desorción estimulada por iones se realizaron en superficies expuestas a estas temperaturas.

En 1993 se estudió la eficiencia de desorción en muestras de acero inoxidable en función de capas condensadas de CH_4 y CO_2 . Las muestras se encontraban a temperaturas criogénicas (4.2 K) y el máximo valor de eficiencia total encontrado fue el obtenido con iones incidentes de argón a 5 keV, en CH_4 condensado y en el cual se obtuvo un valor de 450 moléculas/ion. Para el caso similar pero con CO_2 condensado, el valor de η total era de 170

moléculas/ion. Cuando la muestra se encontraba a una temperatura de 77 K, el valor de la eficiencia de desorción aumentaba con el número de capas de CO₂ adsorbidas en la superficie y en el siguiente orden de importancia: CO, CO₂, O₂, H₂ y CH₄ (Dietrichs 1993). En 1995 se realizó un estudio similar al anterior pero, en este caso, con iones de Ar⁺ e H₂⁺ que interaccionaban con una energía de 5 keV en cobre (Barnard, Bojko et al. 1996).

Por otra parte, se realizaron estudios y simulaciones de la evolución de la presión del sistema de vacío del colisionador en las condiciones más aproximadas a las reales (I.R. Collins 1999; Malyshev and Rossi 1999; Malyshev and Rossi 2000). Para realizar estos estudios de estabilidad se necesitó el conocimiento de la energía de los iones incidentes en las paredes de las cámaras por donde circulará el haz de protones. Esta energía varía según la óptica del haz y la masa del ión. Los iones más ligeros experimentarán una mayor aceleración e interaccionarán con las superficies a más alta energía que los iones más pesados; en 1999 se realizó un estudio teórico obteniendo valores desde cientos de eV hasta decenas de keV, según la parte del acelerador (Malyshev 1999; Malyshev 2000).

La cuantificación de la eficiencia de desorción estimulada por iones es fundamental para las simulaciones de la evolución de la presión residual en las cámaras de vacío. La eficiencia de desorción depende de la energía y masa de los iones incidentes. Es necesario conocer este parámetro para los materiales candidatos a la construcción del colisionador, en las mismas condiciones de temperatura que se encontrarán y utilizando iones incidentes en el campo de energías calculado para el LHC. A partir de los resultados obtenidos en los trabajos experimentales realizados en muestras a temperaturas criogénicas, y de las simulaciones realizadas para estudiar la estabilidad del sistema de vacío del LHC se concluyó que las partes del LHC que funcionan a temperaturas criogénicas son estables durante la operación del acelerador.

En las zonas del colisionador que operan a temperatura ambiente, en particular las zonas de los experimentos donde los haces colisionan, no está garantizada la estabilidad de la presión residual. En estas zonas la velocidad de bombeo efectiva es menor, pues la distancia entre las bombas es mayor que en el resto de las secciones y además no se puede contar con el efecto de bombeo lineal criogénico que ofrecen las paredes a temperatura del helio líquido. Otro problema añadido es que, debido al difícil acceso a estas zonas que se encuentran en el interior de los equipos experimentales, existe la posibilidad de que algunas secciones no sean

expuestas a ciclos térmicos para reducir la degasificación, tratamiento conocido en la tecnología de vacío como horneado o “bake-out”, o bien que la temperatura de calentamiento sea lo menor posible, debido a que en los experimentos los sistemas de vacío se encuentran rodeados de complejos sistemas electrónicos. Según se ha mencionado en los experimentos realizados para estudiar la estabilidad en el ISR, el resultado de la eficiencia de desorción estimulada por iones para materiales a temperatura ambiente concluía que el valor de η total es mayor para las superficies no tratadas térmicamente que para las superficies expuestas a ciclos de horneo o a limpieza por plasma de argón. En esos casos los ciclos térmicos se realizaban a 200°C y 300°C.

En este proyecto de investigación se persiguen varios objetivos para ampliar los estudios realizados hasta el presente en la desorción estimulada por iones. Un objetivo de esta tesis es estudiar la disminución de la eficiencia de desorción cuando el material se expone a ciclos térmicos durante 24 horas a temperaturas inferiores a 200°C. Otro, es conocer la eficiencia de desorción para las energías de iones incidentes calculadas para el LHC, pues en los casos estudiados hasta el presente en materiales a temperatura ambiente, los iones incidentes tenían menor energía. En esta investigación se introduce un nuevo método de estudio de la desorción estimulada por iones que consiste en investigar la variación de la desorción en función del tiempo de bombardeo de la superficie, es decir, en función de la dosis de iones incidentes. Con este nuevo tipo de medidas se puede predecir la evolución de la eficiencia de desorción en función del tiempo de funcionamiento del sistema estudiado, ya sea un acelerador de partículas o anillo de almacenamiento o bien una máquina de fusión.

1.6 Presentación de la memoria

La presente memoria se ha organizado en 13 capítulos. El **capítulo 1** contiene la **introducción y los antecedentes** a esta investigación, el estado actual de la desorción inducida por iones y la investigación a desarrollar, objetivo de esta tesis. En los **capítulo 2, 3 y 4** se explican las **bases teóricas** del fenómeno de la interacción de iones con superficies, de la interacción del gas residual con las superficie y la cinética de los fenómenos de desorción. En los **capítulos 5 y 6** se describen el **sistema experimental y el método de medida** de la eficiencia de desorción, además de las medidas para el calibrado del analizador para gases residuales y de la velocidad de bombeo de cada gas. A continuación, en el **capítulo 7** se analiza la **fiabilidad e incertidumbre de las medidas**. Los **resultados de la eficiencia y sección eficaz de desorción** y la **discusión** sobre la investigación realizada en los diferentes materiales de interés tecnológico, el aluminio, el cobre OFHC y el cobre electro depositado se exponen en los **capítulos 8, 9 y 10**. Los **resultados de las medidas de caracterización** de las muestras mediante XPS y SIMS se exponen en el **capítulo 11**. El **modelo propuesto** como explicación de la fenomenología de adsorción, desorción y reacciones de superficie estimuladas por iones, se presenta en el **capítulo 12**. En el **capítulo 13** se presentan las **conclusiones generales** de este trabajo de investigación. Se incluyen al final de la memoria, la lista de **símbolos** y la **bibliografía**. Por último, se citan las **publicaciones y comunicaciones** presentadas y relacionadas con este trabajo.

2. INTERACCIÓN DE IONES CON SUPERFICIES

2.1 Fenomenología de la interacción de iones con superficies

En la interacción de partículas, cargadas o neutras, con superficies intervienen fenómenos físicos y químicos. Cuando un ión se aproxima a una superficie puede ocurrir su neutralización, con la consiguiente emisión de electrones (Hagstrum 1956), y durante las siguientes colisiones con los átomos del material, el ión puede transferir suficiente energía como para desplazar los átomos de la red (daño por radiación) y liberar átomos de la superficie (pulverización catódica o “sputtering”). Finalmente el ion se queda atrapado en el material o es re-emitido debido a un cambio de cantidad de movimiento (Grant and Carter 1965; de Segovia 1966). El fenómeno analizado en este trabajo es el aumento de la presión de los gases residuales debido a la interacción de los iones con el material, que forma parte de las paredes interiores del sistema, con la consecuente liberación de moléculas adsorbidas en la superficie o absorbidas en el sólido, proceso conocido como **desorción de adsorbatos estimulada por iones**. Además de este fenómeno, que es el objetivo de esta tesis, los efectos observados cuando se produce la interacción ión-sólido se pueden dividir según dos procesos básicos (Redhead, Hobson et al. 1993):

1) **Procesos elásticos:** que consisten en la transferencia de cantidad de momento del ión incidente al átomo del sólido sin cambio de los estados electrónicos internos. Las consecuencias de estas colisiones son:

- Retro-dispersión del ión incidente
- Pulverización catódica o “sputtering” de los átomos de la superficie
- Daño por radiación
- Penetración y atrapamiento del ión incidente

2) **Procesos inelásticos:** que ocurren cuando se producen cambios de los estados internos del ión incidente y/o del átomo del sólido durante el impacto. Efectos de esta clase de proceso son:

- Neutralización del ión incidente
- Emisión de electrones e iones del blanco (positivos y negativos)
- Excitación de los electrones ligados al ión incidente y al átomo del sólido con la subsiguiente foto-emisión o auto-ionización

Las características de cada uno de estos procesos dependen de la energía del ión incidente y de la estructura cristalográfica del blanco. En particular, la cara cristalográfica de la superficie expuesta puede afectar a la retro-dispersión, pulverización catódica, atrapamiento y emisión de electrones a cualquier energía del ión incidente. En este trabajo no se considera el efecto de la estructura cristalográfica, pues los materiales estudiados son policristalinos y, por tanto, las superficies expuestas a los iones no presentan direcciones cristalinas definidas. En cuanto a la energía de los iones incidentes que se ha utilizado en este trabajo se ha restringido a 3 keV. En este rango de energías, la importancia de cada mecanismo durante la interacción ion-superficie es la siguiente (Redhead, Hobson et al. 1993):

- la **retro-dispersión** de los iones incidentes es menos probable comparada con la retro-dispersión a energías de iones más bajas.
- La probabilidad de **atrapamiento** se aproxima a la unidad.
- La distancia internuclear más próxima durante la colisión es mucho menor que el espaciado interatómico en el sólido; las distancias de **penetración** son relativamente grandes (> 100 constantes de red).
- En caso de tratarse de sólidos cristalinos, el atrapamiento y penetración estarían influenciados por el efecto conocido como **canalización**, que consiste en la focalización de los iones que inciden a lo largo de ciertas direcciones del cristal.
- La **pulverización catódica** o “sputtering” y el **dañado** producido por las colisiones de los iones incidentes con los átomos del sólido se incrementan con la energía.
- La velocidad de los iones incidentes es suficiente para producir la **excitación de los electrones ligados al ión incidente y al sólido**, en particular para las colisiones que se producen con un gran ángulo de incidencia.

Entre los fenómenos de interacción de iones con superficies, probablemente la pulverización catódica o “sputtering” es el más extensamente estudiado. En 1964 se publicó una recopilación acerca de la pulverización catódica (Behrisch 1981), en la que se recoge la información experimental y teórica disponible hasta el momento de su primera publicación, y muestra las aplicaciones de este proceso.

Un aspecto básico en la presente investigación es la desorción de los ‘adsorbatos’ por el impacto iónico, lo que podemos identificar como ‘pulverización superficial’. En las siguientes secciones se comentan con mayor detalle las principales características de los procesos de atrapamiento y re-emisión y la pulverización catódica, ya que son estos procesos los que están implicados en el modelo propuesto de los resultados obtenidos en esta investigación.

2. 1. 1 **Atrapamiento y re-emisión**

Cuando un ion interacciona con la superficie de un sólido existe la posibilidad de que el ión incidente quede atrapado en el sólido y que su energía cinética se disipe en los choques con los átomos del sólido. Puede ocurrir, también, que exista re-emisión del ión incidente, que tiene lugar cuando el ión escapa del sitio donde estaba atrapado. Esto puede suceder porque es activado térmicamente y regresa a la fase gas o bien debido a la energía comunicada por la incidencia de otro ion. La investigación del **atrapamiento de los iones** en sólidos tuvo un desarrollo importante en los años 50 por su aplicación en la tecnología de ultra-alto vacío como un mecanismo de bombeo para conseguir presiones tan bajas (Bayard and Alpert 1950). También se investigó su influencia en la lectura de los manómetros de ionización (Alpert 1958; Strotzer 1958; Carter 1959; Strotzer 1959). El **atrapamiento y re-emisión** de iones fueron revisados en 1965 (Grant and Carter 1965), se realizó una completa revisión de los principios físicos relacionados con estos mecanismos, además de un resumen de las medidas de probabilidad de atrapamiento de gases inertes en superficies metálicas y aislantes, demostrando su relación con las fuerzas interatómicas. También se investigó el proceso responsable de la re-emisión térmica, demostrando que está controlado por la difusión. Sin embargo demostraron que el fenómeno físico responsable de la re-emisión inducida por el bombardeo no estaba bien definido todavía. Aunque los datos acerca de los efectos macroscópicos asociados a la interacción de iones con superficies eran abundantes, sólo se tenía una vaga idea del principio físico asociado y de la naturaleza microscópica del atrapamiento de los iones. Por último, se estudió la manera en que los átomos eran disueltos en el sólido y como los átomos individuales pueden migrar y agruparse en forma de burbujas. Todos estos estudios se realizaron con iones de gases inertes para descartar las reacciones químicas.

El principal inconveniente en los primeros **sistemas utilizados para investigar el atrapamiento de iones** fue que las condiciones experimentales no estaban bien definidas. Se utilizaban triodos con envueltas de vidrio del tipo Bayard-Alpert, diodos del tipo Comsa-Musa (Comsa and Musa 1952), el tetrodo diseñado y usado por Varnerin y Carmichael (Varnerin and Carmichael 1955) o los de tipo Penning utilizados por Brown y Leck (Brown and Leck 1955). En todos estos tubos, los iones en la fase gaseosa son acelerados hacia las superficies incluyendo la envuelta del manómetro, los diferentes electrodos y su propio soporte. La corriente específica medida en cada superficie y la energía de los iones eran difíciles de determinar y su temperatura era generalmente desconocida. Por ello el resultado de la interacción del ión con la superficie no quedaba bien definido y podía enmascarse por la evaporación de impurezas, la pulverización catódica y el atrapamiento. Además, se observó que debido al bombardeo de iones y electrones las superficies aislantes se cargaban hasta adquirir un potencial cercano al del cátodo o al del colector de electrones. En estas condiciones, la energía de los iones es modificada y, por tanto, también lo es el característico fenómeno de bombeo del manómetro (Comsa and Musa 1957; Carter and Leck 1959; Cobic, Carter et al. 1961; James and Carter 1962). Aun a pesar de estos inconvenientes y con una cuidadosa fijación de los parámetros de los manómetros se obtuvieron útiles resultados. Pasada esta fase de estudio con manómetros de ionización, se desarrollaron cañones especiales que utilizaban haces de iones focalizados sobre las superficies a estudiar (Burt, Colligon et al. 1961; Colligon and Leck 1961; Kornelsen 1961; Corkhill and Carter 1965). Con estos sistemas los resultados eran más fáciles de interpretar y se utilizaron, principalmente, en el estudio de la interacción del ión con superficies metálicas. Sin embargo, en el caso del vidrio se continuaron los experimentos en los manómetros de ionización, pues el objetivo era estudiar el bombeo de gases y su influencia en las medidas de la presión. Otros experimentos, para la generación de iones utilizaron plasmas pulsados de microondas para estudiar la absorción de iones inertes en cuarzo (Maddix and Allen 1963).

En 1964 se estudió el atrapamiento iónico en wolframio policristalino, bombardeando un hilo de este material limpio con iones mono-energéticos de neón, argón, kriptón y xenón en el intervalo de energías desde 40 eV a 5 keV (Kornelsen 1964). El gas atrapado en el wolframio era desorbido calentándolo a 2400 K. Las probabilidades de atrapamiento determinadas a partir de la cantidad de gas desorbido estaban dentro de un intervalo de aproximadamente 0.6 para todos los gases a 3 keV, decreciendo hasta valores menores que 10^{-5} para iones incidentes con energías de varios eV. De la variación de la tasa de desorción

con la temperatura, se encontraron hasta seis energías de activación que no dependían ni del ión ni de la energía de incidencia. Los cuatro menores valores de energía de activación, de 33 a 63 kcal/mol, se asociaron con los gases atrapados en las primeras capas de la superficie del metal, y las más altas, de 102 kcal/mol, con la difusión de impurezas en el wolframio sólido. El número de átomos de argón desorbidos del hilo de wolframio policristalino, n_d , en función del número de iones incidentes, n_i , para varias energías se muestra en la Figura 2.1. La proporcionalidad entre n_d y n_i para n_i menor que 10^{13} iones/cm² se relaciona con la probabilidad de captura, que se muestra para cuatro gases inertes en función de la energía de los iones incidentes en la Figura 2.2. Como se puede observar, para una energía determinada, cuanto más ligero es el ión, mayor es la probabilidad de captura.

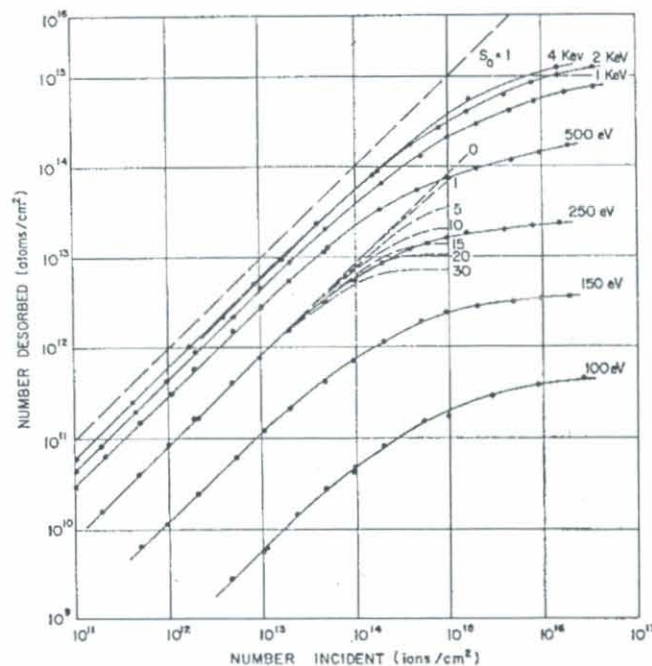


Figura 2.1 Número de átomos de argón desorbidos de wolframio policristalino calentando a 2400°K, en función del número y energía de los iones de argón incidentes. (Kornelsen 1964).

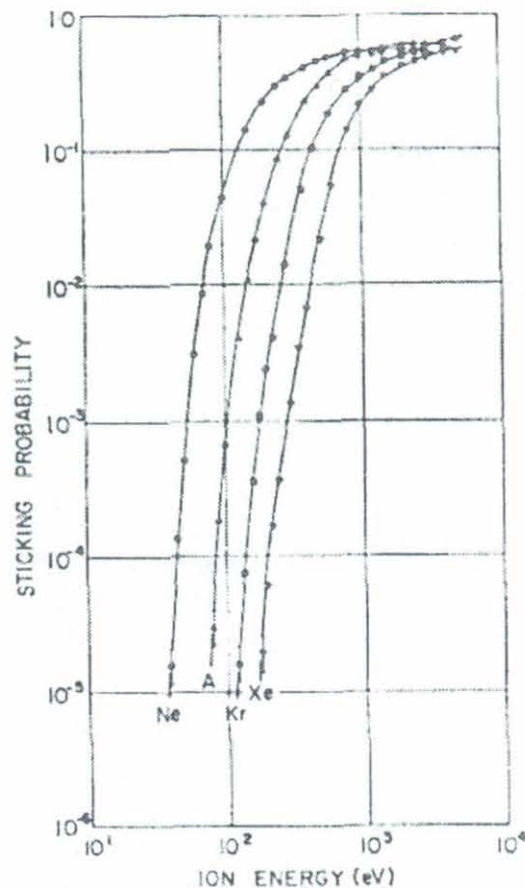


Figura 2.2 Probabilidad de captura de los iones de gases inertes en wolframio policristalino en función de la energía del ion incidente (Kornelsen 1964).

La Figura 2.3 muestra el espectro de desorción de argón del wolframio policristalino, después de bombardearlo a un ángulo normal de incidencia con $3 \cdot 10^{12}$ iones/cm² a las energías indicadas. El área encerrada es proporcional a la probabilidad de captura de los iones. A partir de estos espectros, Kornelsen interpretó los picos a 1600⁰ C como la desorción de los iones que se encontraban a algunas constantes de red de la superficie y el último pico, a temperaturas mayores de 1750⁰ C, lo asignó a la difusión de iones que han penetrado en sitios más profundos como impurezas en el sólido del wolframio.

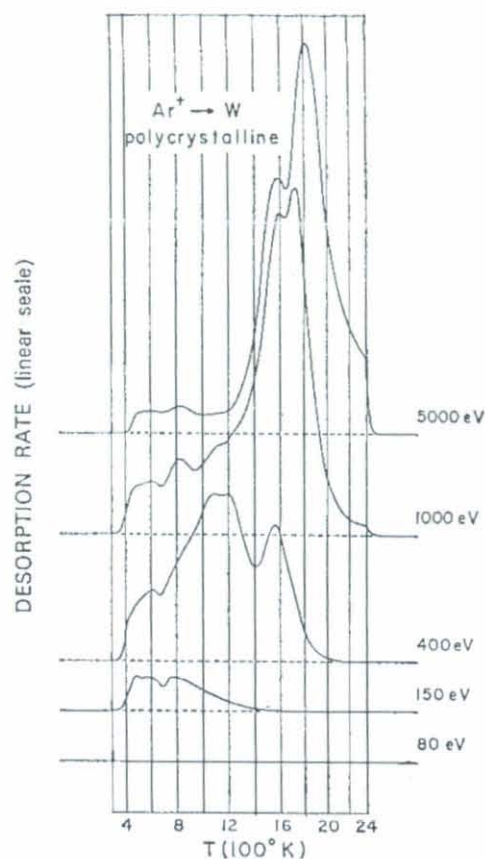


Figura 2.3 Espectro de desorción de argón del wolframio policristalino subsiguiente al bombardeo a incidencia normal de 3×10^{12} iones/cm² a las energías indicadas. (Kornelsen 1964).

En el estudio del atrapamiento de He^+ en superficies de wolframio policristalino, previamente bombardeadas con aproximadamente 10^{14} iones/cm² de Kr^+ a 500 eV, se observó que la probabilidad de captura del He^+ aumentaba drásticamente (Erents and Carter 1966).

Con el fin de determinar la eficiencia de la implantación, en 1966 se realizaron experimentos de desorción térmica de monocristales de wolframio bombardeados con átomos de gases inertes con un ángulo de incidencia normal (Kornelsen and Sinha 1966). Los resultados mostraban que ninguna propiedad del material sólido puede explicar las diferencias observadas en los resultados de las distintas caras superficiales expuestas. Una conclusión importante de este trabajo es que la configuración de la superficie, más que las propiedades del sólido, determina las energías de atrapamiento y diferentes configuraciones son posibles con la variación del tamaño del átomo atrapado. Se observó que para los blancos monocristalinos la probabilidad de atrapamiento en función de la energía del ión tenía la misma forma cualitativa que para los policristalinos. Sin embargo la energía mínima para la captura

de un mismo tipo de ión en diferentes caras superficiales expuestas era variable. La mínima energía ocurría en las superficies (110), en las que el primer plano atómico tiene la mayor densidad de átomos (i.e. mínima transparencia).

En 1961 se realizaron medidas de la cantidad máxima de gas que puede ser atrapada, o sea la saturación. Los resultados mostraron un incremento aproximadamente lineal en el número de átomos de neón, argón y kriptón atrapados por varios blancos a energías de iones incidentes entre 0.5 y 3 keV. La saturación se alcanzaba con 10^{17} iones/cm² en la mayor parte de los casos estudiados (Colligon and Leck 1961). Algunos estudios teóricos del proceso de saturación concluyen que éste se alcanza cuando hay un equilibrio entre la pulverización de los átomos del sólido y el atrapamiento (Kuchai and Rodin 1958; Robinson 1962).

En cuanto a la re-emisión de los átomos atrapados, se observó que la probabilidad de re-emisión de átomos de helio atrapados en molibdeno variaba inversamente con el intervalo de tiempo desde el atrapamiento (Varnerin and Carmichael 1957). Se propuso una teoría fenomenológica para describir la tasa de re-emisión en un sistema aislado:

$$F_r(t) = \frac{nk}{t}$$

$F_r(t)$ es la tasa de re-emisión (moléculas/segundo) en función del tiempo, t , y n el número de moléculas atrapadas en el instante inicial ($t=0$). La constante de re-emisión k es proporcional a $(1-s)$, donde s es la probabilidad de captura. Se encontró que la constante k decrece con el aumento de la energía del ión.

2. 1. 2 Pulverización catódica

Hace más de un siglo se observó por primera vez el fenómeno de la pulverización catódica o “sputtering”; esto se produjo en el cátodo de un tubo de descarga gaseosa dando lugar al oscurecimiento del vidrio que contenía el plasma, debido a la deposición del material evaporado del cátodo por el impacto de los iones, y de ahí viene el nombre de este fenómeno (Grove 1852). La pulverización catódica consiste en sublimar átomos de una superficie debido al bombardeo con partículas energéticas, que pueden ser iones, átomos neutros, neutrones, electrones o fotones energéticos. La erosión producida en el material se caracteriza por la **eficiencia de pulverización Y** , que indica el número de átomos sublimados de la superficie del sólido por partícula incidente. Entre las partículas emitidas predominan los átomos neutros en su estado fundamental y, generalmente, menos de un 5% son iones positivos y negativos. Una cierta fracción puede ser emitida como grupos de átomos. Cuando se mide Y sólo se incluyen los átomos sublimados del sólido, mientras que las partículas incidentes, que son reflejadas o re-emitidas no se tienen en cuenta (Redhead, Hobson et al. 1993).

El fenómeno de la pulverización catódica puede dividirse en dos clases: la pulverización física y la química o reactiva (Kaminsky 1965). En el caso de la pulverización química hay una reacción entre el ión incidente y el material, y se forman compuestos que pueden desorberse. En este caso, la energía cinética del ión incidente es de menor importancia. Por otra parte, la pulverización física resulta de la colisión entre el ión incidente y el átomo de la red, y el proceso depende de la energía del ión incidente (Stark 1908; Stark 1909). En la mayoría de los experimentos que se realizan en este campo de investigación se utilizan iones de gases inertes para evitar la influencia de las reacciones químicas, como es el caso del presente trabajo.

Después de las primeras observaciones de la pulverización catódica, y con el fin de obtener más resultados acerca de este fenómeno se utilizaron técnicas de descarga gaseosa (Bierlein, Newkirk et al. 1957). Sin embargo, con la utilización de esta técnica no se podían obtener resultados acerca de la influencia de los parámetros que determinan el proceso de la pulverización, tales como la naturaleza y carga del ión incidente, energía del ión y el ángulo de incidencia con la superficie (Kaminsky 1965). El fenómeno de la pulverización catódica es de importancia en diversos campos, como por ejemplo en física de vacío, física de superficies,

análisis de superficies, capas finas, microscopía electrónica, colisiones atómicas, implantación de iones y física de plasmas. Por esta razón, para facilitar la comunicación interdisciplinar acerca de este fenómeno, se han realizado recopilaciones de los estudios realizados en cada campo (Wehner 1955; Kaminsky 1965; Behrisch 1981).

La eficiencia de pulverización, Y , depende de la energía del ión incidente, de su masa, ángulo de incidencia, masa de los átomos del blanco, de sus propiedades cristalinas y la orientación de la superficie expuesta a la interacción, de la energía de enlace en la superficie del blanco y de la geometría del experimento, pero es independiente de la temperatura (Behrisch 1981). Los valores experimentales de Y suelen estar en el intervalo de valores de 10^{-5} a 10^3 átomos por ión incidente.

El mecanismo que predomina en la pulverización de los blancos metálicos se conoce comúnmente como pulverización “knock-on” (Stark 1908; Stark 1909; Keywell 1955). Consiste en una cascada de colisiones atómicas elementales donde el ión incidente choca con los átomos del blanco en su posición de equilibrio, de manera que son desplazados dentro del sólido, producen más colisiones y, eventualmente, causan la expulsión de átomos de la superficie del blanco. En la Figura 2. 4, se ilustran cualitativamente 3 regímenes de pulverización por colisiones entre los iones incidentes y los átomos del sólido:

1. El régimen “knock-on” simple, cuando los iones incidentes transfieren la energía a los átomos del blanco, que serán expulsados de la superficie del sólido después de algunas colisiones más, si superan las fuerzas de enlace. En este caso el ion incide directamente con el átomo del sólido que será expulsado.
2. El régimen de cascada lineal, cuando el átomo que recibe el impacto del ión incidente tiene suficiente energía para generar otros impactos secundarios o de orden superior en otros átomos, de los cuales algunos pueden aproximarse a la superficie del blanco y superar la barrera para ser expulsados.
3. El régimen “spike”, similar al régimen de cascada lineal, pero con mayor densidad de átomos en movimiento.

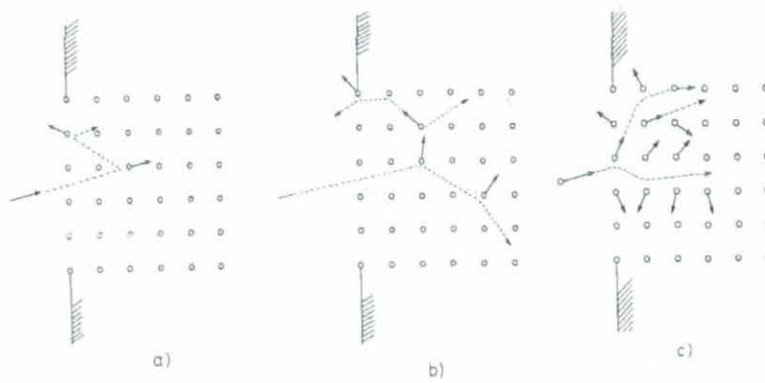


Figura 2. 4 a-c. Tres regímenes de pulverización por colisiones elásticas. a) El régimen "knockon" simple. Los átomos del sólido que colisionan con el ión incidente reciben suficiente energía para ser pulverizados, pero no generan cascadas. b) El régimen de cascada lineal. Los átomos que interaccionan con el ión incidente tienen suficiente energía para chocar contra otros átomos del sólido, pero las colisiones entre átomos en movimiento son poco frecuentes. c) El régimen "spike". La densidad de los átomos que interaccionan con el ión incidente generan otras colisiones en un cierto volumen del sólido (el volumen "spike") en el cual la mayoría de los átomos están en movimiento.

En 1962, se estudió la energía mínima necesaria para producir la pulverización de wolframio mediante el bombardeo con varios iones de gases inertes. Un ejemplo de sus resultados se muestra en la figura 2.7. Para energías menores de ese intervalo, es decir entre 20 y 40 eV, para un ángulo de incidencia normal, no se produce la pulverización (Stuart and Wehner 1962).

En la pulverización con iones incidentes a energías en el intervalo de 5 a 50 keV, las eficiencias se incrementan con la energía, como se muestra en las figuras 2.8 y 2.9 (Laegreid and Wehner 1961; O.E. and Bruce 1961).

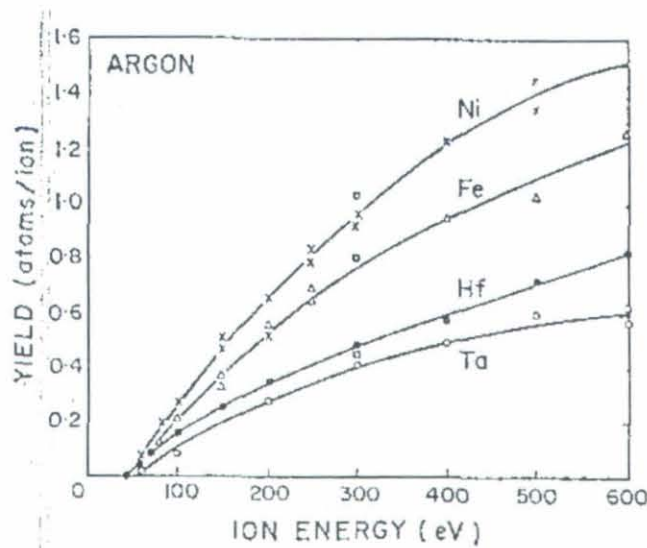


Figura 2.5 Eficiencia de pulverización para iones de Ar^+ incidentes en varios metales en el intervalo de energía de 50 a 600 eV (Laegreid & Wehner 1961)

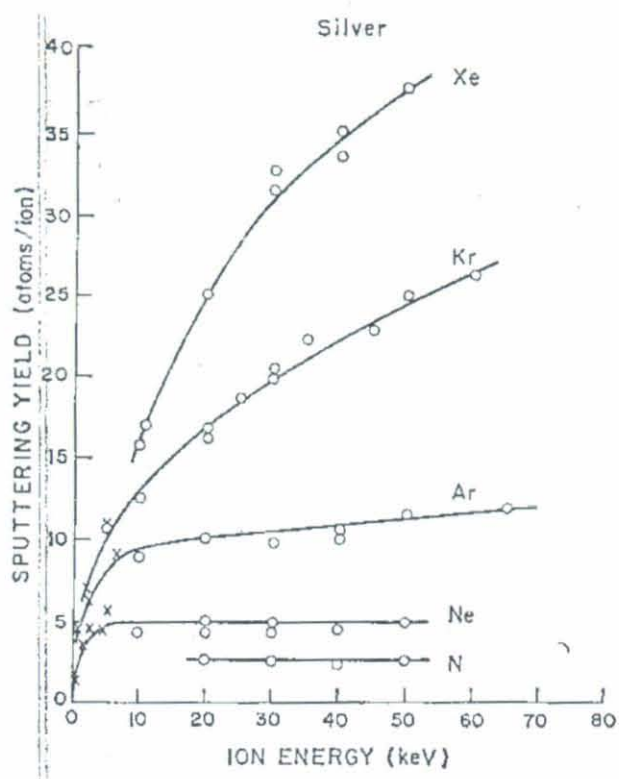


Figura 2. 6 Eficiencia de pulverización para plata bombardeada con 5 tipos de iones diferentes en el intervalo de energía de 10-60 keV (Almen&Bruce 1961a).

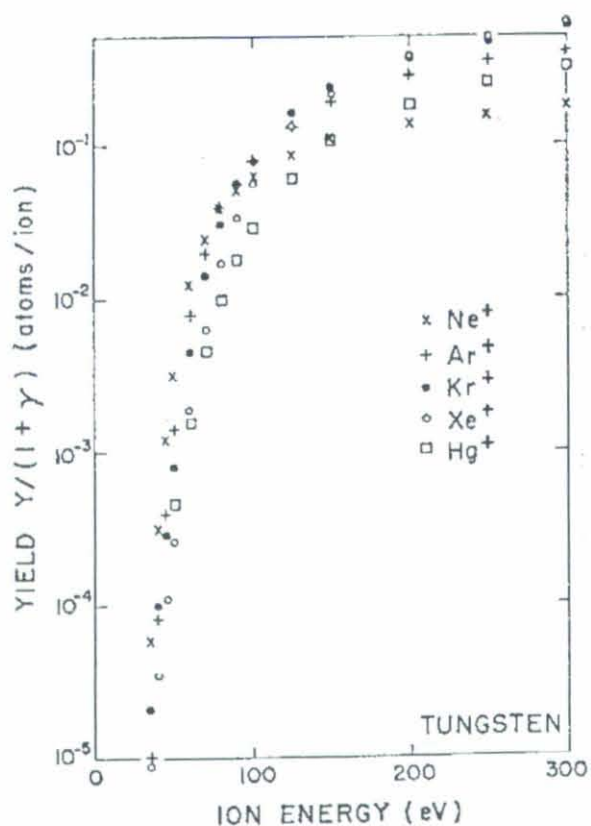


Figura 2. 7 Pulverización de wolframio para varios iones de gases inertes a bajas energías (Stuart Wehner 1962)

En las figuras Figura 2.8 y Figura 2.9 se muestran algunos resultados de la eficiencia de pulverización en blancos de Cu para diferentes iones incidentes, en función de su energía. Se observa en estas figuras, al igual que para el wolframio, una energía umbral menor que 0,1 kV, a partir de la cual se produce la pulverización del material. Desde su valor inicial, la eficiencia crece rápidamente con la energía del ion incidente hasta valores de 1 kV, después el aumento de la eficiencia es más lento y entre 10 kV y 100 kV, dependiendo de la masa del ion incidente, se observa una disminución de la eficiencia de pulverización. En el caso de los iones de argón incidentes a 3 kV, la eficiencia de pulverización es de 5 átomos/ion, este valor se utilizará en la discusión de los resultados de este trabajo de investigación.

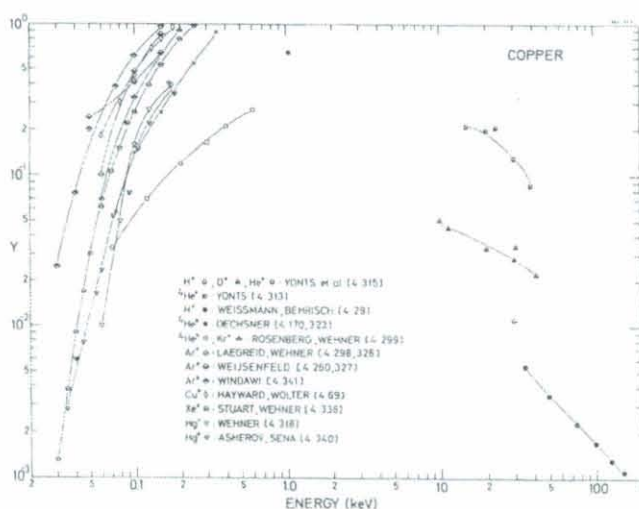


Figura 2.8 Medidas de la eficiencia de pulverización en blancos de Cu (Behrisch 1981).

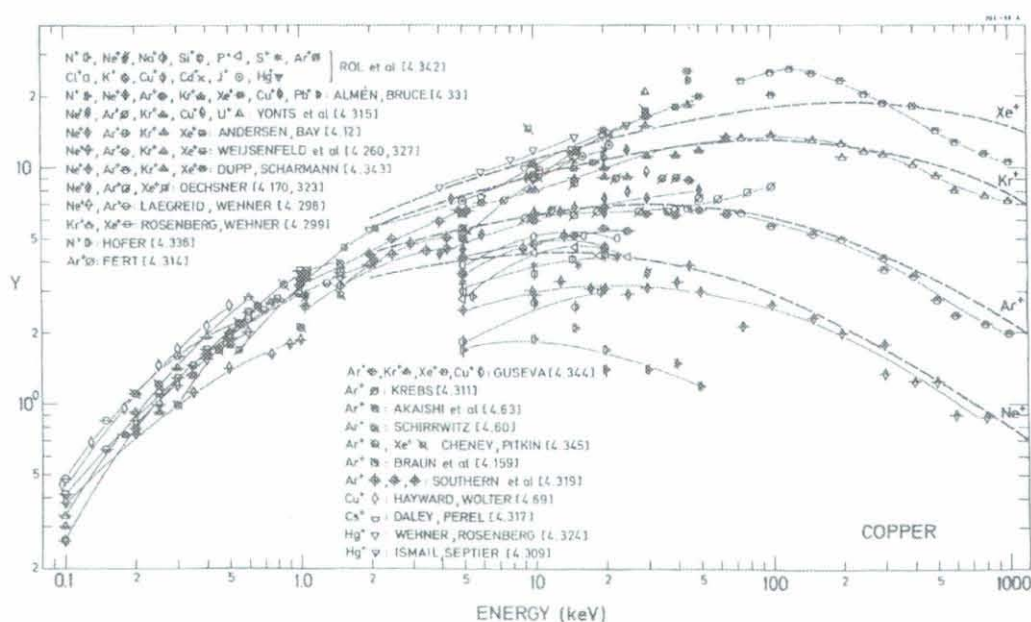


Figura 2.9 Medidas de la eficiencia de pulverización en blancos de Cu (Behrisch 1981).

3. INTERACCIÓN GAS-SUPERFICIE

Dentro del estudio de la interacción ión-adsorbato es necesario conocer los mecanismos de la interacción gas-sólido. La interacción gas-sólido consiste en dos tipos de procesos de superficie (adsorción y desorción) y de volumen (absorción y difusión).

Según la teoría cinética de gases el número de moléculas que incide sobre una superficie por unidad de área y por unidad de tiempo viene dado por:

$$Z = k p (M T)^{-1/2}$$

donde p es la presión del gas, M es su masa molecular, T es la temperatura termodinámica del gas y k es una constante universal. Se suele escribir la densidad del flujo incidente Z en unidades de moléculas $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$, y por tanto el valor de k se escribe de una de las siguientes formas:

$$\begin{aligned} k &= 2,63 \cdot 10^{24} \text{ moléculas m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{K}^{1/2} \text{Pa}^{-1} \\ k &= 3,51 \cdot 10^{26} \text{ moléculas m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{K}^{1/2} \text{Torr}^{-1} \\ k &= 2,63 \cdot 10^{26} \text{ moléculas m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{K}^{1/2} \text{mbar}^{-1} \end{aligned}$$

expresadas en las tres unidades de presión que se utilizan corrientemente.

Cuando una molécula llega a la superficie pueden ocurrir diferentes procesos:

- (1) Puede ser reflejada especularmente sin pérdida de energía.
- (2) Puede sufrir una redistribución del momento y ser difractada por la superficie, también sin pérdida de energía.
- (3) También sucede, y es más usual, que pierda energía en su choque con los átomos de la superficie por excitarlos de manera vibracional o electrónica. Si sólo pierde una pequeña fracción de su energía y no se llega a enlazar a la superficie puede ser reflejada inelásticamente.
- (4) Por otra parte, puede perder energía suficiente para permanecer enlazada efectivamente a la superficie con una fuerza de enlace que depende de la clase particular de los átomos implicados en el proceso. Si esto ocurre, se dice que la molécula está *acomodada* a la superficie, tiene una energía igual a la temperatura de la superficie y llega a ser *adsorbida*. Puede difundirse por la superficie hasta obtener suficiente energía de fluctuaciones térmicas para dejar de nuevo la superficie o *desorberse*. El término *desorción* significa la ruptura del enlace con el resultado de la eyección de las partículas adsorbidas de la superficie. Por supuesto, procesos más complejos pueden ocurrir. Por ejemplo, una molécula incidente puede

disociarse antes de ser adsorbida por el sustrato, proceso conocido como adsorción disociativa.

3.1 Adsorción

Los átomos en la superficie de un sólido ejercen una fuerza de atracción normal al plano de la superficie. Como consecuencia, en la interfase gas-sólido, la concentración de gas excede a la del volumen en órdenes de magnitud. Este gas será desorbido, dependiendo de las condiciones de temperatura y presión, y constituye la principal fuente de gas en los sistemas de vacío.

El término adsorción se limita a la acumulación de adsorbatos en la interfase gas-sólido. Para adsorbentes porosos, las moléculas del gas pueden difundirse por capilares y canales y ser adsorbidos en sus paredes, fenómeno que ocurre en los óxidos. Las moléculas de gas también pueden penetrar la red del adsorbente por un proceso similar a la disolución. En este caso se le denomina absorción. El proceso en el que se producen ambos, adsorción y absorción, se llama sorción. La adsorción puede continuar en un proceso químico que sigue dentro de la red, dando como resultado un compuesto tridimensional, como es el caso de los óxidos. Este proceso se llama incorporación o reconstrucción.

La adsorción de un gas en la superficie de un sólido es un proceso espontáneo y la energía libre G del sistema gas-sólido decrece. Además, el estado adsorbido es más ordenado que el estado gaseoso y el incremento de entropía es negativo. Entonces, y teniendo en cuenta la relación,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

se deduce que el incremento de entalpía, ΔH , es negativo, i.e. la adsorción es un proceso exotérmico, el calor liberado se llama calor de adsorción, q .

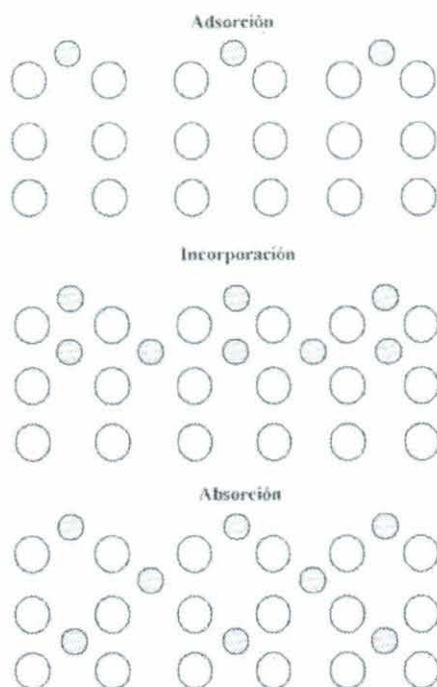


Figura 3.1 Esquema representativo de la adsorción, incorporación y absorción.

En general, las cantidades físicas medidas directamente son la cantidad de gas sorbido y la masa del adsorbente. En el caso de un adsorbente físicamente uniforme, el área de la superficie está directamente relacionada con su masa y para una superficie uniforme, la cantidad adsorbida, a una temperatura y presión determinadas del adsorbato en la fase gas, es directamente proporcional al área de la superficie. A pesar de que la precisión experimental en la determinación del área de una superficie no es mejor del 20%, la cantidad adsorbida se expresa a menudo en términos de la capacidad de formación de una monocapa, n_m , i.e. la cantidad necesaria para cubrir toda la superficie con una capa adsorbida del espesor de una molécula. La relación entre la cantidad adsorbida, n , y la necesaria para formar una monocapa completa es la fracción de cubrimiento $\theta = n/n_m$. Para altas presiones y bajas temperaturas, la capacidad de formar una monocapa puede ser excedida por la formación de multicapas de varios espesores de moléculas y la cantidad de gas adsorbido se expresa entonces como un múltiplo del contenido de una monocapa.

3.2 Fisisorción

Dependiendo del tipo de la fuerza del enlace, hay una distinción entre adsorción física o fisisorción y adsorción química o quimisorción. En la fisisorción las fuerzas de enlace son del tipo de van der Waals, similares a las causantes de la licuefacción de los gases. Por tanto la entalpía de fisisorción, o la energía de enlace del adsorbato es de mismo orden de magnitud que el correspondiente calor de condensación del adsorbato en fase gas (i.e. $< 20 \text{ kJ mol}^{-1}$)

La fFigura 3. 2 muestra esquemáticamente la energía potencial de una molécula en función de su distancia a una superficie para el caso de una adsorción no-activada. La molécula es atraída hacia la superficie y llega a una posición de equilibrio cuando su energía potencial es mínima. Esta energía es el calor de adsorción H_A , que es igual que la energía de desorción E_D y puede ser medida con un calorímetro.

La naturaleza del enlace responsable de la fisisorción es no direccional y no químico por naturaleza y, en principio, depende de la distancia y polarizabilidad del adsorbato (Redhead, Hobson et al. 1993). H_A es del orden del calor de licuefacción, aunque mayor, pues el potencial atractivo responde a $V(z)=-1/z^3$ comparado con $1/r^6$ para la interacción en fase gas. El valor de H_A decrece según se adsorben capas adicionales de moléculas hasta pasar de un modelo bidimensional a uno tridimensional. La energía de desorción E_D es pequeña, no superior a 20 kJ mol^{-1} . En la fisisorción, la energía libre F y la entropía S decrecen, pues la adsorción ocurre de manera espontánea y la molécula pierde un grado de libertad. El intercambio en energía es $\Delta U = \Delta F + T\Delta S$. Por lo tanto ΔU también es negativa, y la adsorción es exotérmica.

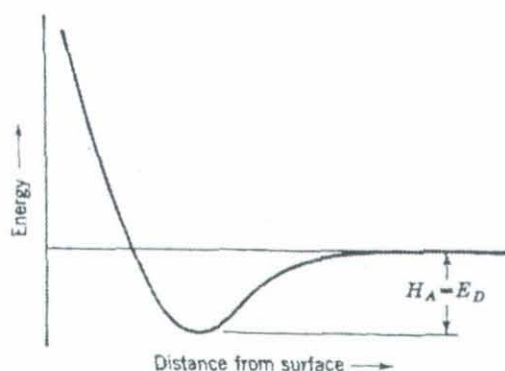


Figura 3. 2 Energía potencial de una molécula en estado de adsorción no activada. H_A es el calor de adsorción; E_D es la energía de desorción.

3.3 Quimisorción

La quimisorción se puede considerar como la reacción química entre las moléculas del adsorbato y los átomos de la superficie del metal. Así pues, la fuerza que actúa es similar a la responsable de la formación de un compuesto químico compartiendo electrones. Después de la formación de una monocapa fuertemente enlazada, la quimisorción puede tener lugar en singularidades de la superficie; también una segunda capa puede ser adsorbida. En general el enlace resultante es direccional y localizado. La situación, frecuentemente, es complicada por adsorciones simultáneas con diferentes energías. El calor de quimisorción es mayor que en el caso de la adsorción física, en casos extremos supera 200 kcal/mol (236 kcal/mol para la adsorción inicial de oxígeno en titanio). A menudo se requiere una energía de activación, como se muestra en la Figura 3. 3. En ese caso la molécula primero se adsorbe físicamente. Si se le proporciona suficiente energía, el estado cambia a adsorción química activada. La energía de desorción es $E_D = E_A + H_C$, donde H_C es el calor y E_A la energía de activación de la quimisorción. En la quimisorción activada, la cantidad de gas adsorbido puede ser mayor según se aumenta la temperatura. Por ejemplo el H_2O en acero inoxidable, debido a la disociación y difusión del H y O en el sólido. La quimisorción también es un proceso exotérmico. Los gases inertes sólo pueden ser fisisorbidos.

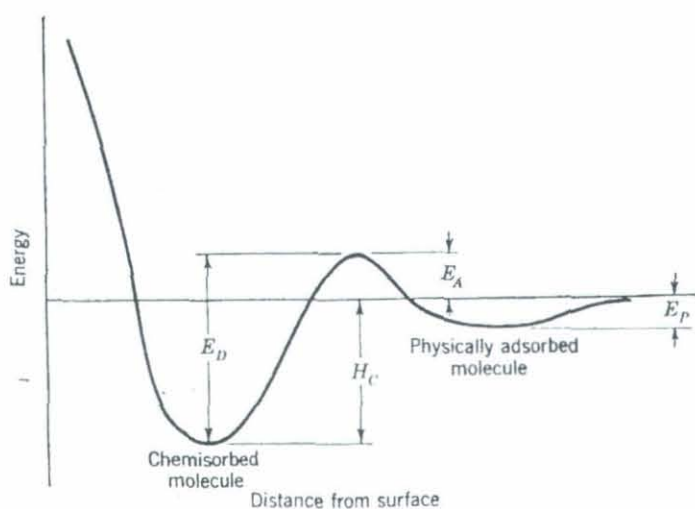


Figura 3. 3 Energía potencial para la quimisorción activada. Adsorción molecular.

3.4 Quimisorción disociativa

Las moléculas del adsorbato pueden disociarse en sus componentes y/o radicales. Las especies adsorbidas (o ad-especies) comprenden entonces los átomos adsorbidos (o ad-átomos) y/o los radicales adsorbidos (o ad-radicales). Este proceso se conoce como quimisorción disociativa. Cuando las ad-especies tienen la misma forma que la molécula del adsorbato, se utiliza el término de quimisorción asociativa. Algunos adsorbatos pueden presentarse en las dos formas de quimisorción en el mismo metal, si bien la quimisorción disociativa es favorecida a altas temperaturas. En algunos casos la quimisorción disociativa tiene lugar en presencia de enlaces metálicos no saturados de la superficie. Con el hidrógeno como adsorbato, dos átomos adyacentes en el metal reaccionan con la molécula de hidrógeno. Cuando la energía ganada para formar dos enlaces entre el átomo del metal y el ad-átomo de hidrógeno excede la energía de disociación de la molécula de hidrógeno libre, i.e. $2E(M-H) > E(H-H)$, la quimisorción disociativa es termodinámicamente posible, ver Figura 3.4. La quimisorción de la mayoría de los gases en metales de transición corresponde a un proceso no activado (Tompkins 1978).

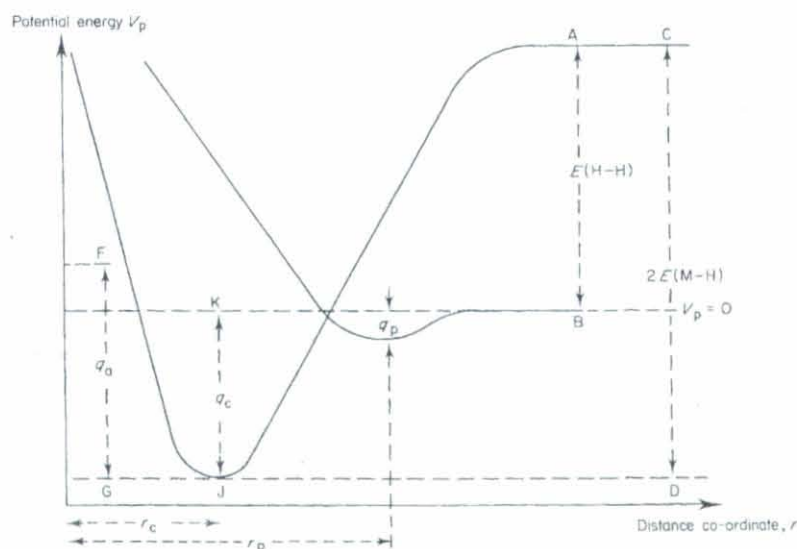


Figura 3.4 Gráfico de la energía potencial para la quimisorción disociativa del hidrógeno con energía de activación cero. AB representa la energía de disociación la molécula libre de hidrógeno; CD es el doble de la energía de enlace del átomo de hidrógeno a la superficie del metal y FG representa $E(M-H)$ (i.e. $\frac{1}{2} CD$). La energía de desorción para dar a una molécula de hidrógeno libre es KJ, y FG es la energía para desorber un átomo de hidrógeno con $q_a > q_c$, donde el calor de quimisorción de la molécula de hidrógeno q_c es igual a $2E(M-H) - E(H-H)$.

Los metales de transición son particularmente activos en la quimisorción, y sus propiedades magnéticas y eléctricas se modifican en el proceso. Por esta razón, esta actividad se ha correlacionado con la presencia de electrones d no apareados en el metal y su participación en la formación de fuertes enlaces de quimisorción. Los metales como la plata y el oro tienen carácter sp y la energía de enlace (M-H) es más débil y no es suficiente para producir una quimisorción disociativa. De todas formas, los átomos de hidrógeno son fuertemente atraídos a estos metales a bajas temperaturas con energías de enlace de 200 a 220 kJ mol^{-1} , no es mucho menor que en el caso de los metales de transición (270-310 kJ mol^{-1}).

La Figura 3.5 muestra la forma de la energía potencial de los átomos de hidrógeno en oro. La energía potencial de dos átomos de hidrógeno adsorbidos es mayor que la energía de la molécula libre, pero menor que la de dos átomos de hidrógeno en la fase gas. La quimisorción de los átomos tendrá lugar cuando el hidrógeno de la fase gas sea pre-atomizado en presencia de un filamento caliente de wolframio y si el adsorbente está a una temperatura suficientemente baja. Con el aumento de la temperatura, los átomos adsorbidos se movilizan en la superficie y a causa de las colisiones, dos átomos vuelven a formar una molécula de hidrógeno; la energía de desorción es aproximadamente igual a la energía de activación para la migración. Pero, debido a que la energía de activación para la adsorción de las moléculas de hidrógeno es mayor que el calor de desorción, sólo la fisisorción puede tener lugar.

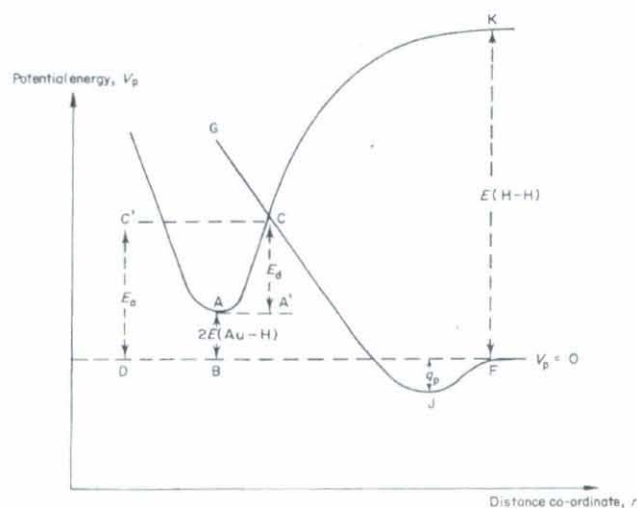


Figura 3.5 Gráfico de la energía potencial de adsorción de los átomos de hidrógeno en oro. AB es el calor de adsorción (endotérmico) de dos átomos de hidrógeno en relación a $V_p = 0$ para el hidrógeno molecular en fase gas; KF es la energía de disociación de las moléculas libres de hidrógeno; CA' es la energía de desorción E_d como moléculas de hidrógeno, y C'D la energía de activación para la quimisorción E_a como átomos de hidrógeno desde las moléculas de hidrógeno en fase gas. GJ es el gráfico de fisisorción de las moléculas de hidrógeno.

Sin embargo, el hidrógeno es quimisorbido en el cobre cuando su presión de gas excede $5 \cdot 10^{-1}$ Pa. (Pritchard 1963) La energía de activación para la adsorción es 21 kJ mol^{-1} y el calor de adsorción de 34 kJ mol^{-1} corresponde a la energía de enlace de los átomos de hidrógeno $[E(\text{Cu-H})]$ de 233 kJ ., vease la Figura 3. 6.

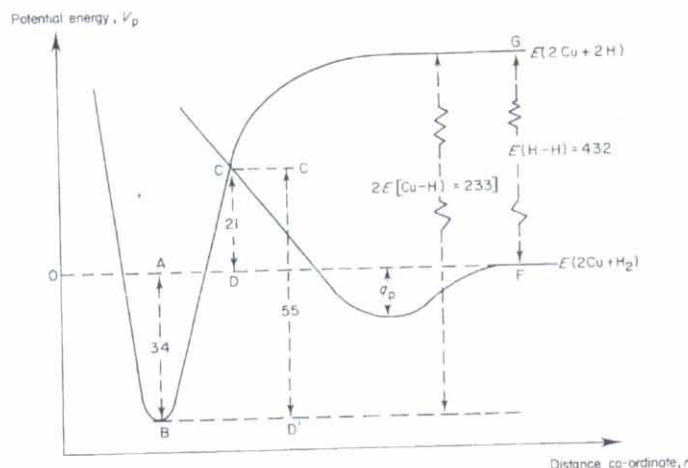


Figura 3. 6 Gráfico de la energía potencial para la quimisorción disociativa del hidrógeno en cobre. GF es la energía de disociación de las moléculas de hidrógeno libre; CD es la energía de activación de la quimisorción; AB es el calor de quimisorción y CD' el calor de desorción de las moléculas de hidrógeno.

3.5 Adsorción localizada, móvil e inmóvil

La energía potencial sobre una superficie de metal uniforme varía de forma aproximadamente sinusoidal (Tompkins 1978). La energía de enlace de las ad-especies es máxima en el mínimo de esta energía potencial; a estas localizaciones nos referimos como los sitios de adsorción. La altura de la barrera de energía potencial que restringe el movimiento de sitio a sitio de las ad-especies es pequeña comparada con la energía de enlace del sitio; en consecuencia, las ad-especies son móviles a temperaturas no muy altas para la desorción, ver Figura 3. 7. En cualquier caso, el mayor tiempo de vida de migración de las ad-especies se utiliza en el mismo sitio de adsorción, entonces la adsorción es localizada. Incluso a altas temperaturas, en que las ad-especies son móviles, la quimisorción es principalmente localizada. A temperaturas suficientemente bajas, la difusión superficial puede ser casi completamente inhibida, entonces se obtiene una capa adsorbida inmóvil.

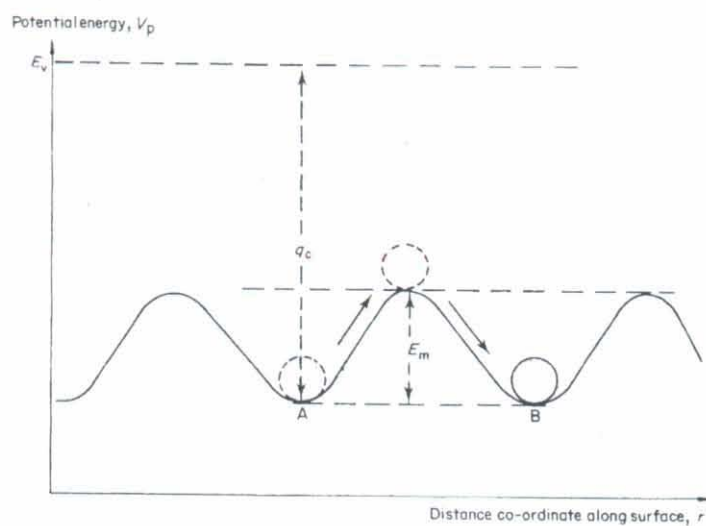


Figura 3. 7 Variación de la energía potencial a través de una superficie ideal. E_m es la energía de activación para una molécula adsorbida inicialmente en A para migrar a un sitio inicialmente inocupado, B, con $E_m \ll q_c$

4. DESORCIÓN DE ADSORBATOS MEDIANTE IMPACTO IÓNICO

4. 1. Desorción estimulada por iones

El impacto de iones con una superficie puede desorber directamente adsorbatos por transferencia de cantidad de momento, o puede inducir cascadas de colisiones dentro del sólido que, después de reflejarse hacia la superficie, pueden transferir suficiente cantidad de momento a los adsorbatos de la superficie como para ser desorbidos. Estos procesos son esencialmente los mismos que se producen cuando se realiza la pulverización catódica o “sputtering” de un material y en ellos influyen las propiedades del sólido (Menzel 1975). Además la desexcitación de los iones incidentes produce la emisión de electrones o puede producir excitación directa de las especies de la superficie. En el capítulo 3, se resumieron los fenómenos relevantes durante la interacción de iones con superficies, en este capítulo trataremos la explicación fenomenológica del fenómeno de la pulverización catódica o ‘sputtering’ del material y del adsorbato.

Para ilustrar el efecto de la pulverización catódica o “sputtering” de un material en la Figura 4.1 se muestran los resultados de una simulación por el método de Monte Carlo realizada para iones de argón incidentes a una energía de 4 keV en un blanco de átomos de Cu distribuidos aleatoriamente. En la figura se muestra la trayectoria del proyectil incidente (a) es la trayectoria de 10 partículas incidentes (b) es la distribución resultante del retroceso, mientras en (c) se muestran los eventos de pulverización resultantes de 50 iones incidentes. Se muestra claramente que la mayoría de las partículas pulverizadas se originan en la primera o segunda capa de átomos de la superficies.

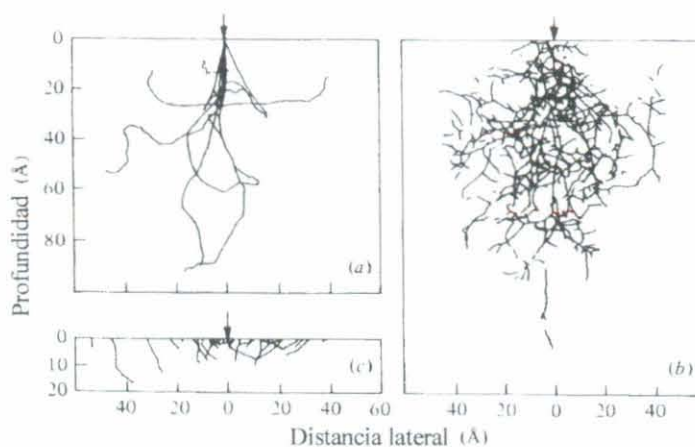


Figura 4.1 Resultados de cálculos utilizando el método de Monte Carlo para iones de argón a 4 keV incidentes en un blanco de átomos de cobre distribuidos aleatoriamente. (a) muestra la trayectoria de 10 partículas incidentes, (b) la distribución resultante del retroceso y (c) los eventos de pulverización resultantes de 50 iones incidentes.

Sigmund desarrolló una teoría analítica semi-empírica suponiendo que el efecto está dominado por la cascada más lenta de átomos de retroceso (Sigmund 1969). Esta teoría es más simple para un blanco consistente en átomos idénticos distribuidos de forma aleatoria. Experimentalmente, también es más sencillo el estudio de blancos elementales limpios para la caracterización y normalmente se toman muestras policristalinas para aproximarse al modelo aleatorio. Según estas consideraciones Sigmund demostró que una teoría de colisiones múltiples resultaría en una función para la eficiencia de pulverización catódica S (número de átomos pulverizados por ión incidente) en función de la energía que podría expresarse de forma:

$$S(E) = AF(x, E)$$

Siendo $F(x, E)$ una función de la energía depositada dependiente de la distancia x respecto a la superficie. De esta manera la pulverización depende de la cantidad de energía impartida a la superficie ($x = 0$). El parámetro, A , que depende de la naturaleza del material del blanco, viene dado por:

$$A = \frac{0.042}{NU_0}$$

donde N es la densidad atómica del material del blanco (en unidades de \AA^{-3}) y U_o la energía de enlace de los átomos de la superficie, tomada normalmente como la energía de sublimación del material. Además la función de la energía impartida puede ser escrita como:

$$F(\theta, E) = \alpha N S_n(E)$$

con $S_n(E)$ el potencial de frenado nuclear, que se toma normalmente para el rango de energía de interés, siendo en este caso dominado más por el frenado elástico (perdida de energía por la dispersión) que por el frenado electrónico, mientras que α es un parámetro dependiente de la relación de la masa del átomo del blanco M_2 y la masa del ión incidente M_I . La evaluación final de estas funciones requiere la utilización de una forma específica para la sección eficaz de dispersión elástica utilizada para determinar el frenado elástico. Sigmund utiliza una parametrización simple de estos y a bajas energías (i.e. energías <1 keV) el resultado es particularmente simple y conduce a la expresión:

$$S(E) = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \left(\frac{T_{\max}}{U_o} \right)$$

donde T_{\max} es la máxima energía de retroceso de los átomos del blanco y el factor α se muestra en la Figura 4. 2 en función de la relación de masas para bajas energías. Para energías más altas la expresión de $S(E)$ es más compleja. Sin embargo, esta teoría permite comparar el efecto que tiene en la eficiencia de pulverización, el cambio de la especie y energía del ión incidente y el material del blanco.

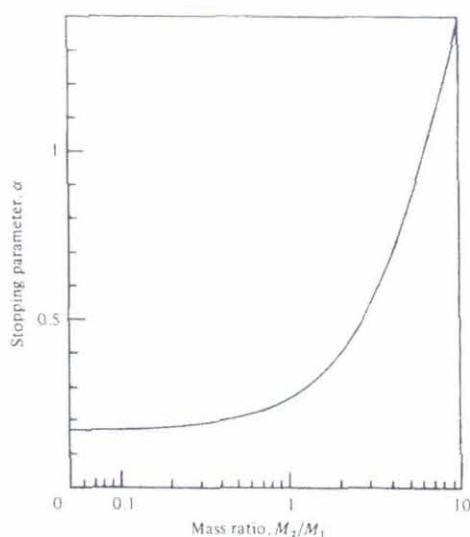


Figura 4.2 Factor α en función de la relación de masas para bajas energías

Por ejemplo, la dependencia de la pulverización del cobre con iones de argón se muestra en la Figura 4.3, que muestra la predicción de la fórmula para bajas energías (líneas a trazos) y la fórmula para energía alta (línea continua) y una recopilación de algunos resultados experimentales de blancos policristalinos. Es importante notar como la expresión anterior para la eficiencia de pulverización es sólo válida para energías muy bajas y, en general, la dependencia con la energía es más pequeña. En efecto, a energías más altas la eficiencia de pulverización disminuye otra vez.

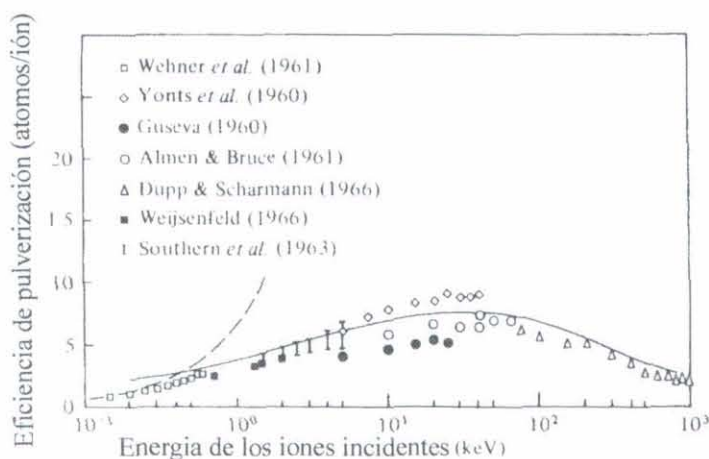


Figura 4.3 Recopilación de datos experimentales de eficiencia de pulverización de Cu por átomos de argón a varias energías comparados con la teoría utilizando la fórmula para bajas energías (línea a trazos) y la fórmula más general para altas energías (línea continua)

La variación en la eficiencia de pulverización catódica con el material esta notablemente influenciada por la energía de enlace de la superficie, aunque otros factores como la relación entre las masas M_2/M_1 y la sección eficaz de la dispersión elástica también intervienen. Para energías más altas de los iones incidentes, la eficiencia de pulverización catódica en función de la energía $S(E)$ se escribe de la forma:

$$S(E) = \beta/U_o$$

β es una función del número atómico de los átomos del blanco y U_o la energía de enlace de los átomos de la superficie. En la Figura 4. 4 se muestra el cálculo de β a partir de la fórmula para altas energías de Sigmund como una función de Z para los iones incidentes de 1 keV a 5 keV de Ne^+ , Ar^+ y Xe^+ . Evidentemente la dependencia de β con Z no es muy fuerte excepto para los elementos ligeros donde los iones incidentes más pesados producen un incremento en la pulverización catódica. Este efecto disminuye según el ión incidente se hace más pesado que los átomos del blanco, en particular para los iones de energías más bajas.

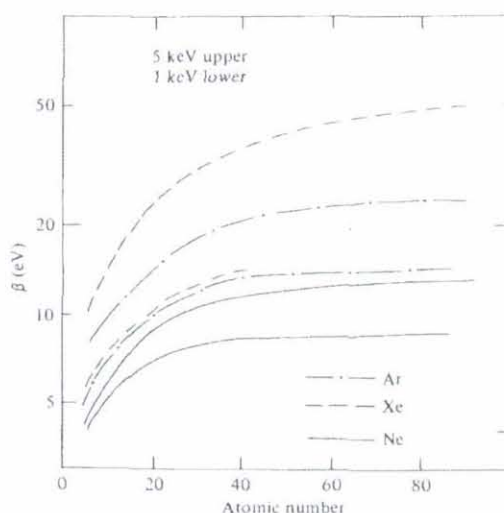


Figura 4. 4 Valores calculados de β para iones de neón, argón y xenón de 1 keV y 5 keV en función del número atómico de las especies del blanco.

Por otra parte la eficiencia de pulverización de diferentes materiales varía sustancialmente; la Figura 4.5 muestra medidas de eficiencia de pulverización catódica de varios blancos para iones incidentes de Xe^+ a 400 eV. También se muestran los valores teóricos, que incluyen los valores estimados de U_o , y aunque no siempre, se puede ver que están en buen acuerdo. La energía de enlace de los átomos en la superficie es, como se esperaba, un parámetro determinante en la eficiencia de pulverización relativa de diferentes

blancos. Por lo tanto la teoría de Sigmund da una adecuada descripción de la eficiencia de pulverización de blancos elementales policristalinos y la influencia del tipo de blanco, del tipo de ión y de su energía.

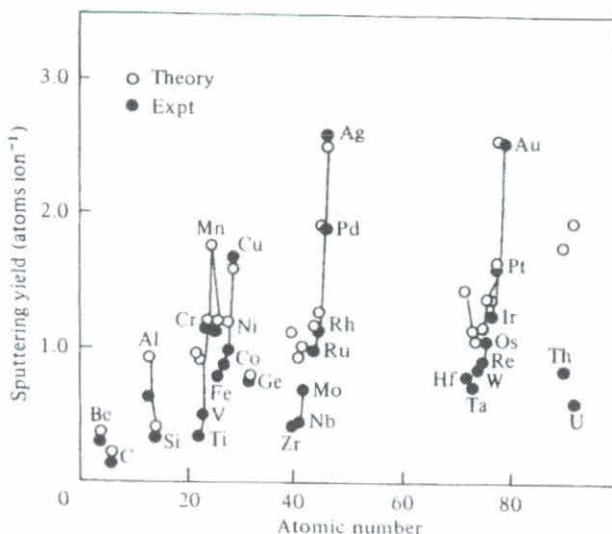


Figura 4.5 Valores calculados y experimentales de la eficiencia de pulverización para iones de xenón de 400 eV para diferentes especies.

Según la teoría de Winters y Sigmund (Winters and Sigmund 1974) la desorción inducida por iones de impurezas adsorbidas en la superficie de un material se produce por tres mecanismos, cuando estos mecanismos proporcionan al adsorbato una energía mayor que la energía de desorción: (1) colisión directa del ión incidente con el adsorbato (2) colisión con un ión reflejado y (3) colisión con un átomo pulverizado procedente del sustrato. El sustrato influye, en general, en el mecanismo de desorción de formas diferentes. Para iones incidentes a energías menores que 2 keV la relación entre las masas del adsorbato y del sustrato es importante. Las condiciones que aumentan la reflexión, como una gran diferencia entre las masas del ión incidente o el adsorbato y el sustrato, incrementan la posibilidad de que la desorción se produzca según los mecanismos (1) y (2). Si las masas del ión y del sustrato son similares, la eficiencia en la transferencia de energía promueve la pulverización del sustrato, que es necesario para la desorción según el mecanismo (3). Finalmente, la desorción es afectada por la energía de enlace entre el adsorbato y el sustrato independientemente del mecanismo de desorción. La ocurrencia de estos mecanismos se hace evidente en los experimentos de desorción inducida por iones realizados en varios sustratos y con diferentes adsorbatos y energía de iones incidentes; ver por ejemplo (Bastasz 1984)

4.2 Sección eficaz de desorción

La sección eficaz de desorción se puede interpretar como el área de la superficie desorbida por ion incidente. Durante el proceso de desorción estimulada por iones la cantidad de gas adsorbido en la superficie del material disminuye, por esta razón la mayoría de autores presentan como resultado la sección eficaz de desorción, σ_D , en lugar de la eficiencia de desorción, η , que depende del cubrimiento. La mayoría de los resultados son obtenidos en experimentos estáticos, i.e., una superficie es irradiada después de su exposición al adsorbato. Como se trata de un proceso de desorción de primer orden, el recubrimiento de adsorbato n_{ads} (número de partículas adsorbidas por unidad de área, con un cubrimiento inicial al principio del proceso de desorción a $t=0$) obedece la simple relación

$$n_{ads}(t) = n_{ads}(t=0)e^{-j\sigma_D t}$$

donde j es el flujo de iones primario y t el tiempo de bombardeo. La transformación de la ecuación anterior conduce a

$$\frac{d \ln(n_{ads})}{d(jt)} = -\sigma_D$$

Cualquier señal proporcional a n_{ads} puede tomarse para determinar σ_D , por ejemplo, señales obtenidas por espectroscopia de electrones Auger (AES) (Winters and Taglauer 1987), dispersión de iones de superficie (ISS) (Taglauer, Heiland et al. 1979; MacDonald, Taglauer et al. 1980), desorción térmica (Winters 1971; Winters and Sigmund 1974), emisión de electrones secundarios (Baragiola 1984) y emisión de partículas secundarias, iones (MacDonald, Taglauer et al. 1980) o neutros (Farell and Eghawary 1980). La determinación de σ_D es bastante directa y es independiente del valor absoluto de la señal medida. La pendiente de una señal medida proporcional a n_{ads} , en un gráfico en escala semilogarítmica frente a la dosis de iones primarios incidentes jt , conduce directamente a σ_D . En este trabajo se detectan las moléculas desorbidas mediante el QMS (espectrómetro de masas cuadrupolar), pero a diferencia de los trabajos mencionados previamente, no se conoce las moléculas inicialmente adsorbidas en la superficie. Las moléculas adsorbidas en la superficie en función

del tiempo son las moléculas adsorbidas para el tiempo inicial $t=0$ menos las moléculas desorbidas:

$$n_{ads}(t) = n_{ads}(t=0) - n_{des}(t)$$

Por otra parte la tasa de moléculas desorbidas por la interacción de una corriente primaria de iones I_o (iones/cm²sec) corresponde a:

$$-\frac{dn_{des}}{dt} = I_o \sigma_D n_{ads}(t)$$

Combinando las ecuaciones anteriores se obtiene:

$$-\frac{dn_{des}}{dt} = I_o \sigma_D n_{ads}(t=0) - I_o \sigma_D n_{des}(t)$$

Esta expresión se utiliza en el análisis de las secciones eficaces de desorción, según se explica en el capítulo 6.

5. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el sistema de ultra-alto vacío utilizado para realizar las medidas de desorción estimulada por iones. También se detallan las características físico-químicas de los materiales estudiados y como se preparan para realizar las medidas. La Figura 5.1 es un esquema del sistema de ultra-alto vacío utilizado para los experimentos de desorción estimulada por iones:

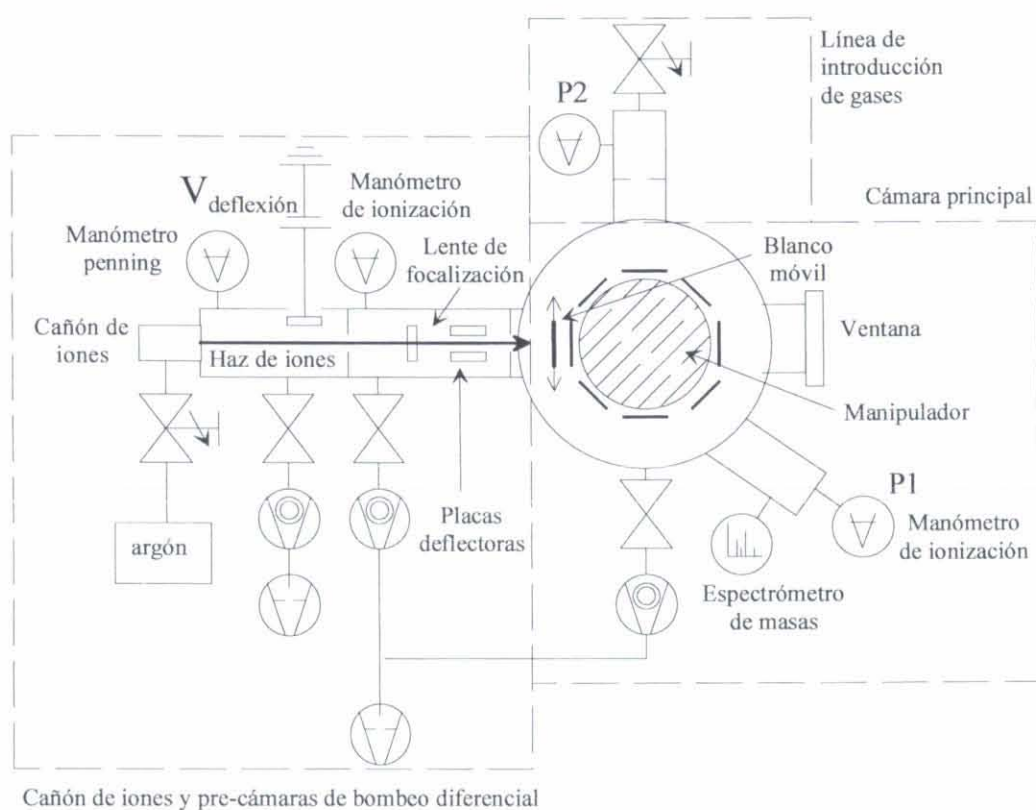


Figura 5.1 Esquema del sistema experimental de ultra-alto vacío utilizado para los experimentos de desorción estimulada por iones

El sistema consiste en una cámara de ultra-alto vacío de acero inoxidable equipada con la instrumentación necesaria para realizar los experimentos de desorción, que se han agrupado en 3 partes, señaladas por líneas de puntos como se indica en la Figura 5.1:

1. Cañón de iones y pre-cámaras de bombeo diferencial
2. Línea de introducción de gases
3. Cámara principal para el estudio de la desorción

5.1 Cámara principal para el estudio de la desorción

En la cámara principal se realizan las medidas de eficiencia de desorción estimulada por iones. Esta cámara contiene:

1. Manipulador y carrusel portamuestras
2. Blanco móvil
3. Ventana de observación
4. Grupo de bombeo
5. Manómetro de ionización
6. Espectrómetro de masas cuadrupolar

(1) Manipulador y carrusel portamuestras

El manipulador permite el desplazamiento del carrusel porta-muestras a lo largo de los tres ejes ortogonales x, y, z y la rotación alrededor del eje z. Hasta ocho muestras de $5 \times 5 \text{ cm}^2$ pueden fijarse en el carrusel. Este carrusel está aislado eléctricamente y, mediante un pasamuros de corriente, se conecta a un amplificador que permite medir la corriente de los iones incidentes en la muestra.

(2) Blanco móvil

El blanco móvil consiste en una placa de aluminio de $3 \times 3 \text{ cm}^2$ fijada a un eje mediante una varilla de acero inoxidable. A través de un pasamuros se puede girar el eje y desplazar el blanco, de manera que este puede colocarse a la salida del cañón de iones cuando se focaliza el haz o bien a un lado de la cámara cuando se realizan las medidas sobre las muestras. El blanco esta conectado a un pasamuros de corriente que permite la medida de la corriente de iones cuando se realiza la focalización del haz.

(3) Ventana de observación

A través de esta ventana se puede observar la posición de las muestras respecto a la salida del haz de iones y, al mismo tiempo, es el puerto utilizado para introducir las muestras en el carrusel.

(4) Grupo de bombeo

El grupo de bombeo de la cámara principal consiste en una bomba turbo-molecular (Balzers TPU 240), con una velocidad de bombeo nominal de 170 l/s para el nitrógeno, y en una bomba rotatoria que permite realizar la evacuación previa necesaria para que entre en funcionamiento la bomba turbo-molecular.

(5) Manómetro de ionización

El manómetro de ionización, P1, situado donde indica la Figura 5.1 es del tipo Bayard-Alperd (Bayard and Alpert 1950); se utiliza para medir la presión total en la cámara principal y también para determinar la sensibilidad relativa para cada gas del QMS.

5.2 Espectrómetro de masas del tipo cuadrupolo (QMS)

El espectrómetro de masas del tipo cuadrupolo, modelo QMG 112 de Balzers, (QMS, en adelante) se utiliza para medir la presión parcial de los gases presentes en el sistema. Su funcionamiento está estructurado en tres etapas: **ionización**, **separación** y **detección**. En la Figura 5. 2 se muestra el esquema básico del QMS con sus 3 partes diferenciadas:

1. Ionización. En la fuente de iones el gas neutro es ionizado y, posteriormente, los iones son acelerados y focalizados hacia el filtro de masas-carga.
2. Separación. En el filtro, los iones que llegan de la fuente son separados de acuerdo con su relación masa/carga (m/q).
3. Detección. El colector y su amplificador permiten determinar la corriente iónica para cada valor de m/q .

A continuación se describen las características de estas tres partes con mayor detalle.

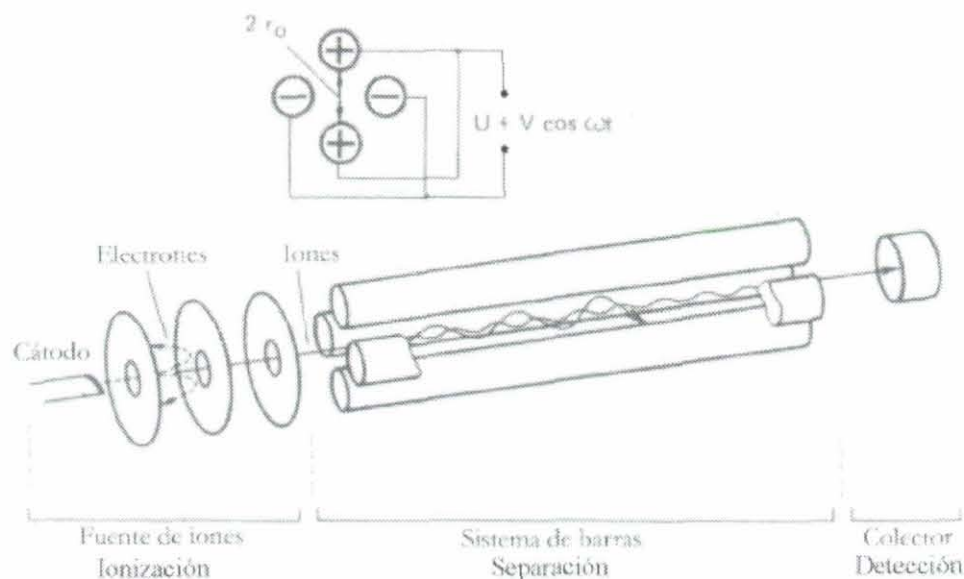


Figura 5. 2 Estructura del espectrómetro de masas tipo cuadrupolo

(1) Fuente de iones

La **ionización** de un gas por un haz de electrones de baja energía procedente de un cátodo de wolframio ha sido largamente estudiada (Massey and Burhop 1952; Reed 1962). Es un proceso de primer orden, pues un electrón sólo puede producir un ión. El número de iones producidos por unidad de tiempo, i.e. la corriente de iones i^+ , se puede calcular a partir de la siguiente relación:

$$i^+ = i^- \cdot l \cdot s \cdot p$$

donde: i^- es la corriente de electrones ionizantes en amperios, l es la longitud en cm del recorrido libre medio de los electrones en el espacio de ionización, s es la probabilidad de ionización ($\text{cm}^{-1}\text{mbar}^{-1}$) y p es la presión parcial del gas medido (mbar). La probabilidad de ionización indica el número de iones producidos por un electrón en un recorrido de 1 cm a cierta temperatura del gas y a una presión de 1 mbar.

Como se puede ver en la figura 5.3, el proceso de ionización comienza a una energía mínima de los electrones, energía umbral o 'threshold', y el número de iones formados crece rápidamente con el incremento de la energía, alcanzando un máximo entre los 40-150 eV. A partir de estos valores, según aumenta la energía de impacto de los electrones, el número de iones formados decrece lentamente. Aunque este comportamiento es idéntico para todos los

gases, la posición del máximo y la probabilidad de ionización en este máximo varía de un gas a otro. Además de crearse iones con una sola carga, a energías más altas también se producen iones con cargas múltiples, como se muestra en la figura 5.4 para el caso del argón. De acuerdo con estos resultados se suelen utilizar electrones de energías del orden de 100 eV para obtener una eficiencia alta de ionización y, por tanto, mejor sensibilidad.

El inconveniente de las fuentes de iones es que el cátodo produce el calentamiento de su entorno y, consecuentemente, tiene lugar la desorción térmica de los gases adsorbidos en los distintos componentes, por lo que el vacío residual se modifica.

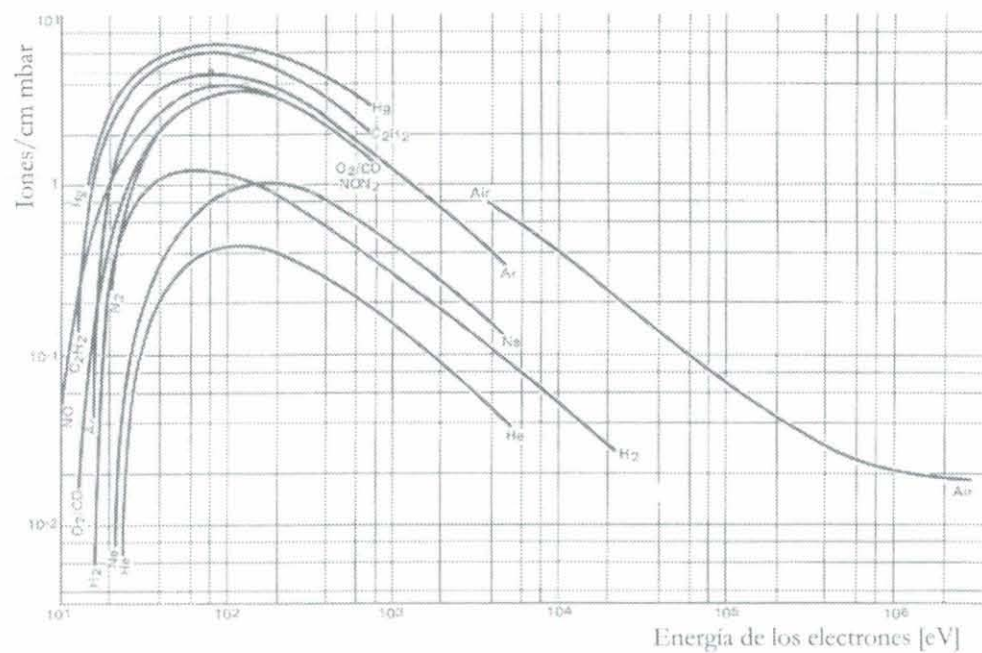


Figura 5.3 Ionización por impacto de electrones en función de la energía de los electrones, para diferentes gases

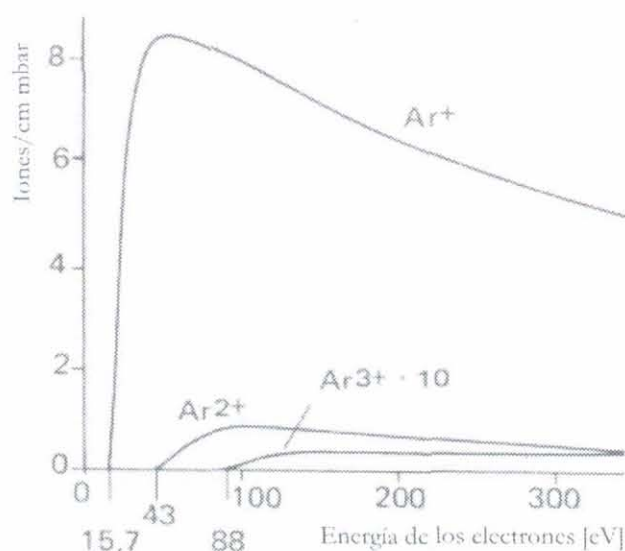


Figura 5.4 Ionización del argón por impacto de electrones en función de la energía de los electrones.

(2) Filtro cuadrupolar

La separación de los diferentes iones creados se realiza según su relación masa/carga. El espectrómetro de tipo cuadrupolo, QMS, es el más extendido para el análisis de gases residuales en sistemas de ultra-alto vacío y utiliza campos eléctricos variables respecto al tiempo para realizar la separación de las masas. El filtro de masas cuadrupolar fue propuesto originalmente por W. Paul (Paul and Steinwedel 1953; Paul, Reinhard et al. 1958; Dawson 1976). En la Figura 5. 2 se puede ver el diseño básico del sistema de barras separadas una distancia de $2 r_0$. Idealmente un campo eléctrico cuadrupolar de alta frecuencia es generado por cuatro electrodos hiperbólicos separados a una distancia de $2 r_0$ desde sus vértices. En la práctica las superficies parabólicas se aproximan con suficiente precisión a barras cilíndricas de sección transversal circular. La diferencia de potencial entre estos electrodos está compuesta de un componente de alta frecuencia $V \cos \omega t$ y un componente superpuesto de tensión continua U .

Cuando los iones se introducen en este sistema de separación en la dirección del eje perpendicular al plano de la figura, los iones están sujetos a un potencial de la forma:

$$\phi = (U + V \cos \omega t)(x^2 - y^2)/r_0^2$$

Las ecuaciones de movimiento de estos iones se llaman ecuaciones diferenciales de Mathieu, y se escriben de la forma:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + 2e(U + V \cos \alpha t) \frac{x}{r_o^2} = 0$$

$$m \frac{d^2 y}{dt^2} + 2e(U + V \cos \alpha t) \frac{y}{r_o^2} = 0$$

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} = 0$$

La solución para el movimiento en el eje z es trivial: $dz/dt = \text{constante}$, o sea que la señal según la velocidad de los iones no cambia cuando atraviesan la zona del cuadrupolo. Las soluciones de x e y son series infinitas de dos tipos: (1) soluciones estables o resonantes para las que x e y son valores finitos para todo valor de t , y (2) soluciones inestables para las que x e y tienden a infinito cuando t tiende a infinito. Físicamente esto significa que los iones con una m/e específica pasan a través del analizador, mientras que otros chocan con las barras y son neutralizados, o pasan a través de ellas y se pierden hacia las paredes.

La figura 5.5 es el diagrama de estabilidad que muestra en que condiciones se tienen valores de x e y resonantes, la estabilidad del movimiento varía con los parámetros de operación:

$$q = \frac{2eV}{mr_o^2 \omega^2} \quad a = \frac{4eU}{mr_o^2 \omega^2}$$

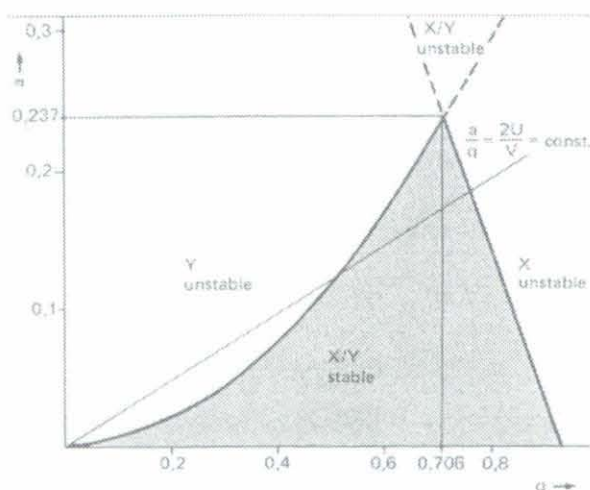


Figura 5.5 Diagrama de soluciones estables para el filtro de masas cuadrupolar

Cuando los parámetros V , U , ω y r_0 están fijados, sólo los iones de un intervalo de masas pueden pasar a través del campo de separación. El valor de $\beta=U/V$ define la anchura de este intervalo. En el ápice de la región de soluciones resonantes, cuando $\beta \approx 0.168$ existe sólo un valor de masa resonante que viene dado por la expresión:

$$m = 5,65 \left(\frac{Ve}{r_0^2 \omega^2} \right)$$

Entonces solo los iones que cumplan esta última condición podrán atravesar el cuadrupolo y ser detectados, los demás iones oscilarán con amplitudes crecientes en las direcciones x e y , siendo neutralizados cuando choquen con las barras del cuadrupolo. Si el analizador se ajusta para operar precisamente en el ápice de la región de valores resonantes la resolución será infinita, pero en ese caso la intensidad del haz de iones sería prácticamente cero y en la práctica se selecciona un valor de $\beta=U/V$ algo menor que 0.168

El barrido de las masas se puede realizar de dos formas: (1) variando la frecuencia ($m \sim 1/\omega^2$) y manteniendo los valores de tensión rf y de constantes, o (2) variando los valores de tensión de rf y de (manteniendo β constante) y con una frecuencia constante. Como se puede ver a partir de la condición $m=5.65(Vq/r_0^2 \omega^2)$, el segundo método conduce a un barrido lineal y es por tanto el que se utiliza principalmente en los instrumentos comerciales. Para determinar la presión total se puede operar con un valor de U de cero, en ese caso el cuadrupolo opera como un filtro que deja pasar los iones de masas altas, y a baja amplitud de la alta frecuencia los iones de casi todas las masas se mueven en trayectorias estables y llegan hasta el detector.

Para ambos métodos de barrido la relación de la tensión de rf respecto a la dc, β , se mantiene constante, entonces la resolución $R=m/\Delta m$ es constante e independiente del valor de la masa, es decir R depende sólo de β . Sin embargo, muy pocos cuadrupolos operan con un valor de resolución constante. Si se realiza el barrido lineal (utilizando la variación del voltaje) es conveniente mantener Δm constante, para eso se varía continuamente β de manera que se establece un barrido con Δm constante. En la práctica se hace $\Delta m=1$, pero si se opera de este modo hay que tener en cuenta que la sensibilidad decrece con el incremento de m , haciendo el análisis cuantitativo más difícil.

(3) Colector y amplificador

La detección de los iones se realiza electronicamente una vez separados según su relación masa/carga. Los métodos de detección varían según los requisitos en sensibilidad y velocidad de detección.

La detección en el **modo Faraday** es el caso más simple y el menos afectado por errores sistemáticos. En este caso los iones son colectados por una típica caja de Faraday. La corriente resultante se convierte en una señal de salida proporcional a los iones. Este modo de detección no se ha utilizado en el presente trabajo porque sólo se puede utilizar cuando las señales de corriente iónica son suficientemente grandes.

La detección mediante un multiplicador de electrones secundarios (SEM), i.e. en **modo SEM**, se utiliza cuando las corrientes iónicas son muy pequeñas o si los procesos se producen rápidamente. Con este modo se pueden detectar presiones parciales de $\sim 10^{-11}$ Pa. El esquema básico del SEM se muestra en la figura 5.6. Los iones inciden en una primera superficie del multiplicador; esta superficie está compuesta por un material con una eficiencia alta de emisión de electrones secundarios, i.e. para cada ión incidente se emite más de un electrón secundario. Los electrones secundarios producidos son acelerados hacia una segunda superficie de este mismo material, en esta producirán más electrones secundarios que nuevamente son acelerados hacia una tercera superficie. Esta cascada creciente se repite sucesivamente y finalmente los electrones son atrapados en el colector. De esta manera es posible conseguir ganancias en la corriente entre 10^4 a 10^8 , es decir por un ión incidente se colectan entre 10^4 y 10^8 electrones secundarios.

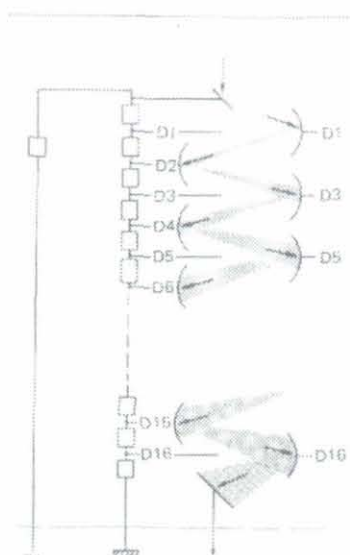


Figura 5.6 Principio del multiplicador de electrones secundarios

La detección en modo SEM para la cuantificación de los resultados conduce a incertidumbre y posibilidad de errores. El número de electrones emitidos en el dinodo de conversión por ión incidente no sólo depende de la masa y el tipo de ión (ión atómico, molecular, etc) también depende de la energía del ión. En el cuadrupolo la energía del ión incidente corresponde a la tensión del primer dinodo del SEM. Además el estado de las superficies que producen los electrones secundarios puede cambiar, afectando a la salida de los electrones. En la mayoría de casos prácticos el SEM tiene un comportamiento estable. Para medidas cuantitativas que requieran más precisión se realizan controles de la ganancia a intervalos frecuentes. Para evitar estas fuentes de error, en lugar de operar el SEM como un amplificador de corriente, también se puede operar como un contador de iones por segundo. Los iones generan pulsos de corta duración que pueden ser detectados fácilmente de manera individual. Este método de conteo de pulsos no se ha utilizado en el presente trabajo. Con este método de contar los iones, la influencia en la precisión en cuanto a las diferencias en la conversión ion/electrón y la ganancia del SEM son menores que utilizando la medida de la corriente. La dificultad se encuentra cuando las cuentas son altas, del orden de 10^7 , debido al solapamiento de los pulsos en el tiempo.

En el SEM se pueden producir corriente de fondo debido a rayos X y a otros fotones o partículas neutras excitadas que son liberadas por el impacto de los electrones. Cuando la presión total es alta también es posible para algunos iones de masa 'diferente' pasar a través del analizador como resultado de la dispersión. Estos efectos se encuentran cuando la entrada

y la salida del filtro del cuadrupolo se encuentran alineados. En el caso del QMS utilizado para esta tesis el filtro y el detector no se encontraban alineados.

La sensibilidad de un espectrómetro de masas se expresa como la relación entre la corriente iónica en el colector y la presión parcial en la fuente de iones. Durante la operación del QMS, éste debe resultar inerte en la medida de lo posible y no influenciar el fenómeno investigado, es decir no debe contaminar el sistema ni bombear gases. Este requisito no se puede satisfacer completamente, pero pueden realizarse las operaciones adecuadas para aproximarse a esta condición, por ejemplo realizando el horneo del QMS y la degasificación del cátodo de la fuente de iones.

El QMS utilizado en este trabajo es el modelo QMG 112 de Balzers y se utiliza con 1 mA de corriente en el filamento y una tensión de 1760 V en el multiplicador de electrones secundarios (SEM).

5.3 Generación de iones

El **cañón de iones** se utiliza con argón o con otros gases inertes, por ejemplo helio o neón, y su esquema se muestra en la figura 5.7. Para evitar el flujo de los gases residuales y del gas de trabajo hacia la cámara principal donde se realizan las medidas, hemos diseñado y construido una cámara formada por dos etapas con bombeo diferencial. El haz de iones se focaliza sobre el blanco móvil de la cámara principal mediante el ajuste de los potenciales de óptica electrónica que se encuentra en las etapas de bombeo diferencial. El cañón utiliza una fuente de cátodo frío y la descarga está confinada mediante un electroimán. Una lente interna de focalización permite el control del tamaño de la sección del haz hasta varios mm^2 . El gas de trabajo se introduce en el cañón mediante una válvula de fuga controlada. En la figura 5.7 se puede ver la brida para la introducción de gas donde se conecta esta válvula. La corriente del haz depende de la presión del gas de trabajo y del potencial en el electrodo de aceleración; pueden obtenerse densidades de corriente de iones sobre la muestra desde $2,5 \cdot 10^{-8}$ a $2,5 \cdot 10^{-6}$ A/cm^2 . Cuando se realizan los experimentos con estos valores de densidades de corriente el área de la muestra bombardeada es de aproximadamente $0,4 \text{ cm}^2$. La energía de los iones puede variarse entre 1 y 10 keV. Las conexiones se protegen con un tubo de acero inoxidable según se muestra en el esquema del cañón. La brida de conexión comunica con la primera pre-cámara de bombeo diferencial, en la que se defleca el haz de iones con la aplicación de

una diferencia de potencial $V_{\text{deflexión}}$. En esta pre-cámara se utiliza un manómetro de tipo Penning para controlar la presión del gas de trabajo. En la segunda pre-cámara de bombeo se realiza el ajuste del haz para optimizar el paso del mismo a través de la salida del cañón.

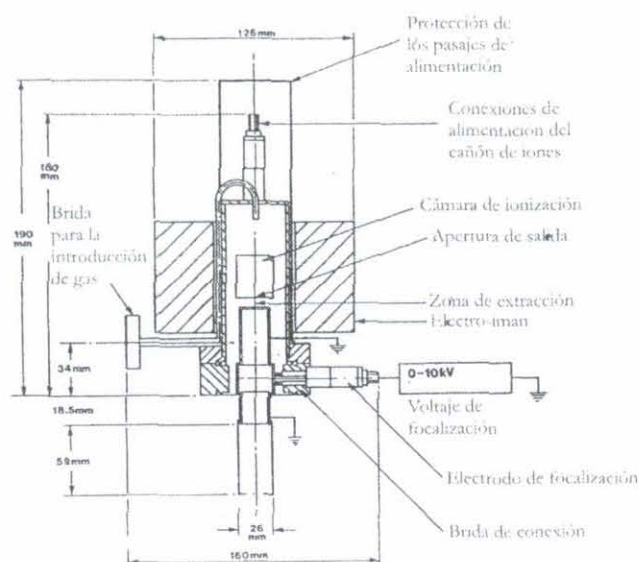


Figura 5.7 Esquema del cañón de iones

5.4 Línea de introducción de gases

La **línea de introducción de gases**, mostrada en la parte superior de la Figura 5.1, está compuesta de una válvula de fuga para controlar la presión de los gases, un manómetro de ionización del tipo Bayard-Alperd, P2, y un disco perforado con una conductancia de 8.4 l/s para el nitrógeno. A través de esta línea se introducen los gases en la cámara principal con el fin de realizar la calibración del espectrómetro de masas cuadrupolar y determinar la velocidad de bombeo para cada gas en la cámara principal, para lo cual utilizamos también la conductancia conocida y el manómetro P2. La metodología de su utilización se explica en la sección 8.

5.5 Preparación de las muestras

Como ya se ha indicado, el estudio de la desorción estimulada por iones se ha realizado en cobre, aluminio y cobre electro depositado policristalinos, estos materiales técnicos son de interés para la construcción de colisionadores y reactores de fusión. Las muestras de los materiales estudiados consisten en placas de 45x45 mm de superficie y 1 mm de espesor.

En cuanto a las muestras de aluminio y cobre, antes de introducirlas en el sistema de ultra-alto vacío, se someten a un proceso de limpieza con el detergente NGL 17.40 como se indica a continuación:

- 1- Desengrasado en baño de ultrasonidos con el detergente:

Tiempo: de 10 a 30 minutos

Temperatura: 45°C

Concentración: 10 g/l (agua desmineralizada)

Ultrasonidos: 5 W/l

- 2- Enjuague:

Agua desmineralizada: 0.2 Mohm.cm mínimo

- 3- Secado:

Con aire limpio o nitrógeno

Por otra parte, las muestras de cobre electro depositado consisten en un sustrato de acero inoxidable 316 LN sobre el cual se ha depositado cobre mediante electrolisis. Antes de realizar la electro deposición el sustrato de acero inoxidable se limpia según el procedimiento indicado anteriormente. Después de esta limpieza química el sustrato se somete a un tratamiento térmico a 950⁰C en vacío ($P < 1.10^{-5}$ Torr). Por último, para la deposición de cobre (0.85 mm de espesor) sobre el acero inoxidable se siguen los siguientes pasos:

1. Desengrasado electrolítico
2. Activación en ácido sulfúrico
3. Deposición de 1 µm de nickel
4. Deposición de cobre de 0.85 mm por electrolisis.

5.6 Propiedades físico-químicas de los materiales estudiados

Las muestras de aluminio y cobre OFHC provienen de los materiales de construcción utilizados en el CERN. Las especificaciones del proveedor de estos materiales se resumen en la Tabla 5. 1. Otras características físico-químicas se muestran en la Tabla 5. 2.

	Aluminio 99,5 %	Cobre de alta conductividad libre de oxígeno 99,99 %
Símbolo de la aleación	ISO Al 99,5 EN AW-1050 A	Cu -OFE REF. UNS C10100 Grado 1
Composición química	Al = 99,5 % Cu = 0.05% max. Zn = 0.07% max. Si = 0.25% max. Fe = 0.04% max. Mn = 0.05% max. Ti = 0.03% max. Mg = 0.05% max. otros = 0.05% max.	Cu = 99.99% min. O2 = 5 ppm max.

Tabla 5. 1 Características de las muestras de aluminio y cobre OFHC según el proveedor.

	Cobre OFHC	Aluminio
Número atómico (u.m.a.)	29	13
Masa atómica	63.546	26.981538
Diámetro atómico (m)	$2.551 \cdot 10^{-10}$	$2.8635 \cdot 10^{-10}$
Volumen atómico (cm³/mol)	7.09	9.999
Punto de fusión (°C)	1084.62	660.32
Punto de ebullición (°C)	2562	2519
Densidad a 293 K (kg/m³)	8960	2698.4
Entalpía de vaporización (kJ/mol)	304.6	293.72
Estructura del cristal	Cúbica centrada en las caras	
Número de átomos por celda unidad	4	4
Parámetros de red a 293 K (Å)	3.6147	4.05

Tabla 5. 2 Propiedades físico-químicas del aluminio y cobre OFHC.

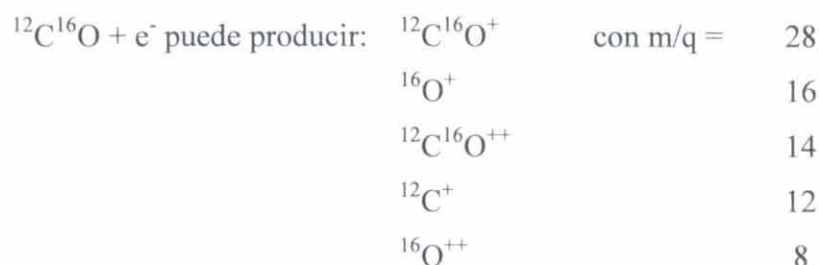
6. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

6.1 Identificación de gases mediante el QMS

Según se ha descrito en el apartado anterior, el QMS se utiliza para determinar la presión parcial de los gases presentes en el sistema de ultra-alto vacío; su identificación puede resultar muy laboriosa teniendo en cuenta los aspectos que se describen a continuación.

La mayoría de los elementos existentes en la naturaleza se presentan en varias formas estables o 'isótopos'. Cada isótopo de un elemento contiene un número diferente de neutrones. Como para un elemento en particular el número de protones es constante, el número másico (protones más neutrones) será diferente para cada isótopo. Por ejemplo: hay tres isótopos naturales para el oxígeno, ^{16}O , ^{17}O y ^{18}O cada uno de ellos conteniendo ocho protones, pero con ocho, nueve y diez neutrones respectivamente. Los isótopos de un elemento son idénticos entre ellos en cuanto al comportamiento químico, pero tienen trayectorias diferentes en el QMS debido a su diferente relación masa-carga, m/q . Los valores de las relaciones isotópicas para los elementos más comúnmente encontrados en los sistemas de alto vacío se muestran en la Tabla 6. 1. Por ejemplo, en el caso del oxígeno, los iones detectados en el QMS mostrarán tres relaciones m/q , para las masas 16, 17 y 18 con intensidades proporcionales a la concentración de cada isótopo. Esto es de gran importancia a la hora de determinar la composición de los gases presentes en el sistema.

El problema se hace más complicado cuando las moléculas ionizadas son complejas, ya que el número de posibles especies iónicas resultantes crece rápidamente. Aparte del ión molecular con cargas múltiple o simple también se producen fragmentos de la molécula principal ionizados. Por ejemplo para la molécula de CO:



Al mismo tiempo se producen las señales correspondientes a las moléculas que están compuestas por los isótopos de los átomos que las componen. Esta fragmentación de la molécula principal se conoce como “craking pattern”, o fragmentación, que será el término utilizado en este trabajo.

Número atómico	Elemento	Símbolo químico	Número másico	Abundancia relativa [%]
1	Hidrógeno	H	1	99.985
		D	2	0.01492
2	Helio	He	3	0.000137
			4	99.999863
6	Carbono	C	12	98.893
			13	1.107
7	Nitrógeno	N	14	99.6337
			15	0.3663
8	Oxígeno	O	16	99.759
			17	0.0374
			18	0.2039
10	Neón	Ne	20	90.92
			21	0.26
			22	8.82
17	Cloro	Cl	35	75.53
			37	24.47
18	Argón	Ar	36	0.337
			38	0.063
			40	99.600

Tabla 6. 1 Relaciones isotópicas de algunos elementos encontrados en los sistemas de ultra-alto vacío

La abundancia relativa de los tipos de iones formados es característica de cada molécula y se presentan en relaciones bien definidas respecto a la masa principal, por ejemplo en el caso anterior respecto al CO^+ . Aunque es una característica propia de cada gas, esta proporción depende además del espectrómetro de masas utilizado. Gracias a este fenómeno se pueden distinguir las proporciones de los gases que contribuyen mayoritariamente a una misma masa, cuando se realiza un barrido para todas las corrientes m/q . Por ejemplo el N_2 y el CO contribuyen a la masa 28 y una mezcla de estos dos gases produciría las siguientes señales m/q :

m/q	Ión o Fragmento
28	CO^+ N_2^+
16	O^+
14	CO^{++} N^+
12	C^+
8	O^{++}
7	N^{++}

6.1.2 Fragmentación y sensibilidad del QMS para cada gas

Para el QMS utilizado en este trabajo hemos determinado experimentalmente la fragmentación y la sensibilidad de los gases comúnmente encontrados en los sistemas de ultra-alto vacío y para los gases esperados de la desorción estimulada por iones, es decir se ha realizado la calibración del QMS. Cada uno de estos gases se introduce en el sistema de manera que la presión medida en la cámara principal se incrementa en un orden de magnitud respecto a la presión residual medida antes de la introducción del gas. En estas condiciones se registran en el QMS las señales m/q producidas por la fragmentación del gas introducido y con su medida se calculan las proporciones respecto a la más abundante, es decir se determina su fragmentación. El resultado obtenido para diferentes gases se muestra en la Tabla 6.2. Como se puede observar en esta tabla no se muestran todos los m/q posibles que se obtienen con la introducción de cada gas, ya que los valores más pequeños se han omitido y en la casilla correspondiente se muestra un guión. La estimación de los errores cometidos se detalla en el capítulo 7.

m/q	H ₂	CH ₄	H ₂ O	Ne	C ₂ H ₂	N ₂	CO	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	Ar	CO ₂	Kr
1	-	-			-			-	-				
2	1	0,03	-					-	-				
7						-							
12		0,02			0,025		0,03	0,005	-	-		0,07	
13		0,065			0,07		-	0,01	-	-		-	
14		0,135			-	0,08	0,01	0,035	0,06	0,02		-	
15		0,84			-	-		0,04	0,006	0,06		0	
16		1	-				0,01	-	-			0,14	
17		0,01	0,25										
18		-	1								-		
19			-										
20			-	1							0,17		
21			-	-									
22				0,095								0,02	
24					0,06			-	-				
25					0,23			0,04	0,11	0,008			
26					1			0,23	0,61	0,09			
27					0,02			0,33	0,64	0,41			
28					-	1	1	1	1	0,63		0,11	
29						-	0,011	0,21	0,02	1		0,003	
30						-	0,002	0,24	-	0,02			
31								-	-				
32							-					-	
36										-	0,003		
37										-			
38										-	0,001		
39										0,18			
40										0,025	1		
41										0,14			0,05
42										0,05			0,27
43										0,242			0,07
44										0,3		1	
45										-		0,012	
46												-	
78													-
80													0,04
82													0,23
83													0,3
84													1
86													0,3

Tabla 6.2 Fragmentación para el QMS utilizado en las medidas de eficiencia de desorción

La presión medida en la cámara principal se considera como la presión del gas introducido, ya que la presencia de los otros gases es despreciable. La presión medida por el manómetro de ionización para un gas se determina a partir de la corriente en el colector del manómetro y de los valores de la corriente de emisión y sensibilidad para el gas i del manómetro, de manera que la presión en el sistema del gas i medida por el manómetro es:

$$p_i = \frac{I_{BA}^+}{S_{BA}(i) \cdot I_{e,BA}^-}$$

donde I_{BA}^+ es la corriente en el colector del manómetro, $S_{BA}(i)$ es la sensibilidad del manómetro para el gas i y por último $I_{e,BA}^-$ es la corriente de emisión del filamento del manómetro. El manómetro utilizado fue calibrado en el CERN según el método explicado en el anexo, y las sensibilidades que se obtuvieron para el hidrógeno y el nitrógeno son:

Gas	Sensibilidad Pa ⁻¹
H ₂	0.14
N ₂	0.32

Su sensibilidad para otros gases no fue determinada experimentalmente y se han utilizado los factores de corrección medios respecto a la sensibilidad del nitrógeno obtenidos para una serie de manómetros de características similares, es decir del mismo modelo y fabricante (Magyari and Gautier). Estos valores se muestran en la Tabla 6. 3

Gas	Sensibilidad relativa S_i/S_{N_2}
CH ₄	1.4
C ₂ H ₂	1.9
CO	1.1
CO ₂	1.4
C ₂ H ₆	2.6
Ar	1.2
He	0.15
H ₂ O	1.1

Tabla 6. 3 Sensibilidad del manómetro de ionización relativa al nitrógeno para varios gases

La sensibilidad del QMS para un gas es la proporción entre una señal m/q producida por su introducción en el sistema y la presión medida, que corresponde a la presión parcial de dicho gas. En general se elige la señal m/q más abundante, por ejemplo en el caso del CO, la sensibilidad del QMS, $S_{QMS}(CO)$ corresponde a:

$$S_{QMS}(CO) = \frac{I_{28}^{+}(CO)}{P_{CO} \cdot I_{e,QMS}^{-}}$$

Es importante que la presión del gas introducido en el sistema produzca un aumento de presión en la cámara principal de un orden de magnitud para considerar despreciable la contribución de otros gases tanto a las señales medidas por el QMS como a la lectura de la presión por el manómetro de ionización.

Para cada gas se ha seleccionado un valor m/q representativo y se obtienen los valores de sensibilidades relacionados en la Tabla 6. 4, que se han normalizado al valor de la sensibilidad del hidrógeno.

Gas (m/q representativo)	S relativa QMS (S_i/S_{H2})
H₂ (2)	1
CH₄ (15)	0.299
C₂H₂ (26)	0.526
CO (28)	0.186
CO₂ (44)	0.167
C₂H₆ (28)	0.427
N₂ (28)	0.322
Ar (40)	0.234

Tabla 6. 4 Sensibilidad relativa del QMS determinada para cada gas respecto al hidrógeno

6.1.3 Determinación de la presión parcial de cada gas

La presión parcial de los gases presentes en el sistema se determina a partir del conjunto de señales m/q medidas por el detector del QMS. Como punto de partida se registran todos los valores $I_{m/q}^+$ entre $m/q=1, \dots, 50$, pues dentro de este intervalo se encuentran las contribuciones de los principales gases presentes en los sistemas de ultra-alto vacío. A cada m/q pueden contribuir tanto iones principales de diferentes gases como de los fragmentos, por lo tanto se plantea que cada m/q es el resultado de la combinación lineal de todos los posibles fragmentos y masas principales. A priori es imposible predecir cuales serán los gases presentes y por tanto se asume que están todos los posibles. Extendiendo este método se plantea un sistema de ecuaciones que puede ser resuelto con la ayuda de un ordenador.

6.1.3.1 Sistema de ecuaciones

Supongamos que los gases que pretendemos identificar son $G(1), G(2), G(3), \dots, G(n)$ y las intensidades correspondientes al fragmento principal del gas: $I(1), I(2), I(3), \dots, I(n)$.

Por ejemplo, en el caso del agua, H_2O ($m=18$ uma)

	m/q
$H_2O + e^- \rightarrow H_2O^+$	18
HO^+	17
O^+	16
H^+	1

$I^+(18)$ representaría la intensidad correspondiente al ión principal, H_2O^+

Las intensidades registradas por el espectrómetro de masas: $i(1), i(2), i(3), \dots, i(m)$ corresponden a los valores de m/q : 1, 2, 3, ..., m

Como a cada intensidad de m/q contribuyen todos los fragmentos que tienen la misma m/q , será una combinación lineal de todas ellas, es decir:

$$\begin{aligned}
 i_1^+ &= a_{11}I_1^+ + a_{21}I_2^+ + a_{31}I_3^+ + \dots + a_{n1}I_n^+ \\
 i_2^+ &= a_{12}I_1^+ + a_{22}I_2^+ + a_{32}I_3^+ + \dots + a_{n2}I_n^+ \\
 i_3^+ &= a_{13}I_1^+ + a_{23}I_2^+ + a_{33}I_3^+ + \dots + a_{n3}I_n^+ \\
 &\dots \\
 i_m^+ &= a_{1m}I_1^+ + a_{2m}I_2^+ + a_{3m}I_3^+ + \dots + a_{nm}I_n^+
 \end{aligned}$$

en el que las a_{nm} representan la fracción con que el gas $G(n)$ contribuye a la intensidad del pico que aparece en $m/q=n$.

En su forma más general puede expresarse como:

$$i_m = \sum_{n=1}^m a_{nm} I_n \quad \begin{matrix} n=1 \text{ a } n \\ m=1 \text{ a } m \end{matrix}$$

Los coeficientes a_{nm} son conocidos para cada gas, bien porque los da el fabricante del instrumento, o porque los determina el laboratorio, introduciendo al sistema el gas del que se desea conocer sus productos de descomposición. En este trabajo se han determinado experimentalmente.

6.1.3.2 Método de resolución

Son bien conocidos los métodos de resolución que existen para un sistema de ecuaciones lineales, en los que siempre ocurre que $m \geq n$, es decir, el número de ecuaciones es igual o mayor que el de incógnitas, es decir los gases a identificar.

En el presente trabajo se ha abordado la resolución del sistema lineal con igual número de incógnitas que de ecuaciones. De manera que la resolución del sistema anterior, ahora escrito en forma de matrices:

$$\begin{pmatrix} i_1 \\ i_2 \\ i_3 \\ \vdots \\ i_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{21} & a_{31} & \cdots & a_{n1} \\ a_{12} & a_{22} & a_{32} & \cdots & a_{n2} \\ a_{13} & a_{23} & a_{33} & \cdots & a_{n3} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{1n} & a_{2n} & a_{3n} & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_1 & I_2 & I_3 & \cdots & I_n \end{pmatrix}$$

Se resuelve multiplicando la matriz inversa de los coeficientes por el vector columna de las corrientes m/q registradas.

En esta investigación se ha determinado que los principales gases desorbidos por la interacción de los iones con la superficie son: H_2 , H_2O , CO , CO_2 , C_2H_6 , CH_4 , C_2H_2 , C_3H_8 y Ar . Para obtener los valores de presión parcial según la calibración realizada se determina: $I_2^{H_2}$, $I_{18}^{H_2O}$, I_{28}^{CO} , $I_{44}^{CO_2}$, $I_{28}^{C_2H_6}$, $I_{15}^{CH_4}$, $I_{26}^{C_2H_2}$, $I_{29}^{C_3H_8}$ y I_{40}^{Ar} . Por simplificar, el símbolo $I_{m/q}^i$ es la contribución principal al pico m/q debida al gas i . En el QMS se registran las señales de corriente m/q : 2, 15, 18, 26, 28, 30, 40, 43 y 44, que se representan como $I_{m/q}$. En el caso del H_2 y H_2O el valor total registrado en las masas 2 y 18, I_2 y I_{18} corresponde a $I_2^{H_2}$ y $I_{18}^{H_2O}$,

porque la contribución de otros gases a estas señales es despreciable. Por otra parte, I_{29}^{C3H8} se obtiene directamente a partir de la fragmentación del C_3H_8 , pues $I_{43}=K_{43}^{C3H8} I_{29}^{C3H8}$. El símbolo $K_{m/q}^i$ corresponde a la fragmentación del gas i en la señal m/q . Para obtener los valores característicos de los otros gases se plantea el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned}
 I_{15} &= I_{15}^{CH4} + I_{15}^{C2H6} + I_{15}^{C3H8} = I_{15}^{CH4} + K_{15}^{C2H6} I_{28}^{C2H6} + K_{15}^{C3H8} I_{29}^{C3H8} \\
 I_{26} &= I_{26}^{C2H2} + I_{26}^{C2H6} + I_{26}^{C3H8} = I_{26}^{C2H2} + K_{26}^{C2H6} I_{28}^{C2H6} + K_{26}^{C3H8} I_{29}^{C3H8} \\
 I_{28} &= I_{28}^{CO} + I_{28}^{CO2} + I_{28}^{C3H8} + I_{28}^{C2H6} = I_{28}^{CO} + K_{28}^{CO2} I_{44}^{CO2} + K_{28}^{C3H8} I_{29}^{C3H8} + I_{28}^{C2H6} \\
 I_{30} &= I_{30}^{C2H6} + I_{30}^{C3H8} = K_{30}^{C2H6} I_{28}^{C2H6} + K_{30}^{C3H8} I_{29}^{C3H8} \\
 I_{40} &= I_{40}^{Ar} + I_{40}^{C3H8} = I_{40}^{Ar} + K_{40}^{C3H8} I_{29}^{C3H8} \\
 I_{44} &= I_{44}^{CO2} + I_{44}^{C3H8} = I_{44}^{CO2} + K_{44}^{C3H8} I_{29}^{C3H8}
 \end{aligned}$$

Una vez calculada la corriente correspondiente al gas i en la señal característica registrada m/q y conociendo el valor de la sensibilidad del QMS para el gas i se puede obtener la presión parcial de ese gas, p_i , sustituyendo en la ecuación:

$$p_i = \frac{I_{m/q}(i)}{S_{QMS}(i) \cdot I_{e,QMS}^-}$$

La sensibilidad del QMS para un gas i depende del envejecimiento del multiplicador de electrones secundarios, SEM, y del calentamiento al que se haya sometido. Por esta razón la ganancia del QMS se determina a partir de cada medida realizada, el método consiste en multiplicar el resultado de las presiones calculadas por un factor de corrección. La medida de presión total registrada en el manómetro P1 se utiliza para normalizar los valores de presión parcial obtenidos. Es decir, la suma de las presiones parciales obtenidas a partir de la medida del QMS tendría que ser igual que la presión total medida en el manómetro. La relación entre la presión total calculada a partir de suma de presiones parciales y la presión total medida por el manómetro nos proporciona la constante de normalización por la cual se dividen los valores de presiones parciales calculadas y se obtienen los valores de presiones parciales normalizadas. Con este sencillo cálculo se tiene en cuenta el envejecimiento del SEM y por tanto se asegura la reproducibilidad de las medidas.

6.2 Determinación de la eficiencia y sección eficaz de desorción

6.2.1 Ecuaciones básicas

En un sistema de vacío que se encuentra en equilibrio térmico, i.e. con una temperatura y presión constantes en todo el volumen, la presión parcial de cada gas presente se relaciona con el número de moléculas en el volumen de acuerdo a la ley de Dalton:

$$P_i V = n_i R T$$

y la presión total se relaciona con el número total de moléculas presentes en el volumen mediante la ley de los gases ideales:

$$P V = n R T$$

En estas ecuaciones P_i y n_i son la presión parcial y el número de moléculas del gas i , P y n la presión y número de moléculas total, R es la constante ideal de los gases, y T la temperatura absoluta. Si no se consideran los cambios producidos en los gases (por ejemplo debido a reacciones químicas) entonces para las presiones parciales de cada gas se cumple:

$$V \frac{\partial P_i}{\partial t} = Q_i - P_i S_i$$

y en la situación de equilibrio

$$Q_i = P_i S_i$$

donde V es el volumen de la cámara de vacío y Q_i y S_i son el flujo de gas en el sistema (debido a la degasificación, fugas, etc.) y la velocidad de bombeo efectiva del gas i , respectivamente.

El sistema se encuentra en un estado estable cuando no se produce la interacción de iones con la muestra, y en este estado P_i^0 es la presión residual para el gas i . La desorción de las moléculas adsorbidas en la superficie de la muestra estimulada por los iones incidentes

representa un flujo adicional en el sistema de vacío, entonces en ese estado la presión del gas i alcanza un valor P_i^1 . Este aumento de presión puede caracterizarse mediante la siguiente ecuación:

$$(P_i^1 - P_i^0)S_i = \eta_i \frac{I_s}{e} kT$$

donde η_i es la eficiencia de desorción estimulada por iones para el gas i , I_s la corriente de iones incidente en la muestra, e es la carga del electrón, y k la constante de Boltzmann. Por lo tanto el coeficiente de desorción estimulada por iones, η_i se calcula mediante la relación:

$$\eta_i = \frac{n_{di}}{n_{i+}}$$

con n_{di} , número de moléculas del gas i desorbidas por segundo, y n_{i+} , número de iones incidentes en la muestra por segundo. Para un gas i , estas cantidades son:

$$n_{di} = \Delta P_i \cdot S_i \cdot k$$

$$n_{i+} = \frac{I_s}{e}$$

Para calcular el coeficiente η_i a partir de esta ecuación, se mide la variación de presión del gas i en la cámara principal utilizando el QMS y el manómetro de ionización para su calibración. Además es necesario determinar la velocidad de bombeo para el gas i en la cámara principal. En el siguiente apartado se explica como se ha realizado esta medida.

6.2.2 Velocidad de bombeo del sistema

Para conocer la tasa de moléculas de cada gas desorbido cuando el haz de iones interacciona con la muestra, se determina experimentalmente la velocidad de bombeo del sistema de vacío para cada gas residual. La velocidad de bombeo del sistema para cada gas se ha obtenido con la ayuda de la conductancia de valor conocido para cada gas i , C_i , situada en la línea de introducción de gases y con los manómetros P1 y P2. La situación de estos instrumentos se puede ver esquematizada en la Figura 6. 1.

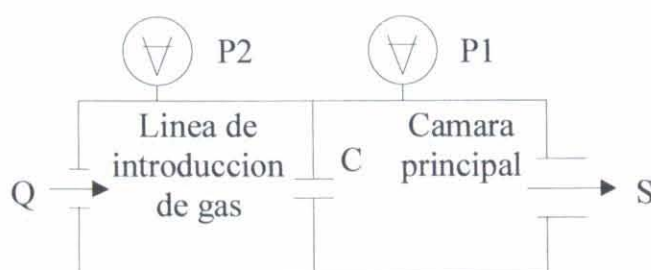


Figura 6. 1 Disposición de manómetros y conductancia en la línea de introducción de gases

Las medidas se han realizado en régimen molecular, es decir, cuando las moléculas del gas solo interaccionan con las paredes de la cámara y no entre ellas. En este caso el valor de la conductancia es independiente de la presión. A presiones más elevadas, el régimen es turbulento y el movimiento de las moléculas se debe principalmente al choque entre ellas. En este caso la conductancia es función de la viscosidad del gas y de la presión media en la cámara. El valor de C_i en régimen molecular se ha calculado a partir de la expresión (Lewin 1965) :

$$C_i = 3.64 \left(\frac{T}{M_i} \right)^{1/2} A \quad (\text{l/s})$$

siendo A el área del orificio en centímetros cuadrados y M_i la masa molecular del gas i . Los valores de esta conductancia para cada gas a una temperatura $T=298$ K se muestran en la tabla 6.5.

Gas	Conductancia (l/s)
H ₂	31.5
CH ₄	11.1
C ₂ H ₂	8.7
CO	8.4
CO ₂	6.7
C ₂ H ₆	8.1
N ₂	8.4

Tabla 6.5 Conductancia de la línea de introducción de gases para cada gas.

Las medidas se realizan cuando la presión residual en la cámara principal es del orden de 10^{-8} Pa (10^{-10} Torr). Para cada gas inyectado la presión medida en P1 se incrementó hasta el orden 10^{-6} - 7.5×10^{-7} Pa (10^{-8} - 10^{-9} Torr), de manera que la presión parcial de otros gases presentes en el sistema es despreciable comparando con el gas introducido. Antes de introducir el gas, el sistema se encuentra en un estado estable y las medidas de P1 y P2 son estables. Después de introducir el gas las señales de presión aumentan hasta alcanzar un nuevo valor estable. A partir de la ecuación de equilibrio:

$$C_i \cdot (\Delta P2 - \Delta P1) = \Delta P1 \cdot S_i$$

se calcula la velocidad de bombeo para cada gas i , S_i :

$$S_i = C_i \cdot \left(\frac{\Delta P2}{\Delta P1} - 1 \right)$$

Las velocidades de bombeo medidas se muestran en la tabla 6.6.

Gas	Velocidad de bombeo (l/s)
H ₂	166
CH ₄	126
C ₂ H ₂	124
CO	106
CO ₂	89
C ₂ H ₆	106
N ₂	106

Tabla 6.6 Velocidad de bombeo para cada gas en la cámara principal

6.2.3 Metodología del experimento

El procedimiento utilizado para realizar las medidas se puede dividir en dos etapas. La primera consiste en preparar el haz de iones, la segunda etapa es el registro de datos, que se ha realizado de dos maneras diferentes.

Primera etapa. El primer paso para realizar los experimentos es ajustar el haz de iones para que incida en el blanco móvil mediante los potenciales de la óptica electrónica. Una vez ajustado el haz, el aumento de $V_{\text{deflexión}}$ por un factor 100 produce la desviación total del haz de forma que los iones no llegan a bombardear el blanco móvil. Entonces se desplaza el blanco móvil y se reajusta $V_{\text{deflexión}}$ a su valor anterior, de manera que el haz bombardea la muestra que ahora se encuentra en línea con el eje de la salida del cañón de iones. Para evitar una influencia significativa de la readsorción por las paredes de la cámara principal donde se realiza la medida de desorción de la muestra, la corriente del haz de iones se ajusta a un valor adecuado para que ΔP_i no resulte $>10\%$ del máximo en la escala de medida de la presión total residual.

Segunda etapa. El método de registro de medidas se ha realizado tomando los datos en un PC. En un fichero de extensión .txt se registran los datos de corriente en la muestra y la corriente del colector del manómetro de ionización, además de la señal del QMS para una masa seleccionada. Esta última señal se registra durante 1 segundo, al cabo de este tiempo el programa de control del QMS envía automáticamente la señal que cambia la masa seleccionada en el QMS y registra la siguiente masa durante 1 segundo.

En los dos casos el conjunto de datos registrados para calcular η es el mismo, pero tomados en intervalos de tiempo diferentes. En definitiva se ha registrado la corriente I_s , que es la corriente de iones que bombardea la muestra, la corriente $\Delta I/m$, correspondiente al incremento de corriente en el colector del manómetro, y para cada m/q seleccionada en el QMS, $\Delta I_{QMS_m/q}$. A partir de estos datos registrados se obtiene la variación de presión parcial para cada gas i , ΔP_i , y con la ecuación anterior se calcula el valor η_i .

6.2.4. Cálculo de la eficiencia y sección eficaz

Como ya se ha indicado, en este trabajo de investigación se han utilizado iones de argón incidentes con una energía de 3 keV sobre las muestras de los materiales investigados; a partir de ahora nos referiremos a iones de estas características cuando nos refiramos a iones incidentes. La eficiencia y sección eficaz de desorción inducida por iones se obtienen a partir de la adquisición de tres señales:

1. Corriente de iones incidente en la muestra
2. Variación de la presión total, indicada por el manómetro Bayard-Alpert más próximo al QMS
3. Corriente iónica registrada por el QMS correspondiente a cada una de las señales m/q de los gases que se desorben.

El registro de estas señales comienza antes de bombardear la muestra con los iones incidentes, con el fin de tomar los valores residuales de presión y corrientes iónicas m/q del QMS, continúa durante todo el tiempo de la interacción de los iones con la muestra y finaliza unos minutos después de desviar el haz de forma que no interaccione con la muestra, según el procedimiento explicado en la sección 8. En cada toma de datos se registra el tiempo, la corriente en la muestra, la presión total y una sola señal de corriente m/q seleccionada en el QMS. Los datos se registran en el ordenador en un archivo de extensión .txt y presentan la forma que indica la Tabla 6., donde se han representado los datos tomados durante los segundos iniciales de una medida. En la primera columna se registra el tiempo en el que se toman los datos, el tiempo cero corresponde al tiempo en que comienza el experimento, que es anterior al comienzo del bombardeo iónico. En la segunda columna se indica el valor de la presión medida por el manómetro de ionización Bayard-Alperd situado cerca del QMS y que también es utilizado para la calibración de éste. En la tercera columna se registra la corriente de iones de argón incidentes en la muestra y por último, en las restantes columnas se indican las señales m/q y corrientes iónicas preseleccionadas en el QMS.

Tiempo (s)	Presión total (mbar)	Γ_{Ar}^+ muestra (A)	Intensidad de corriente iónica para cada m/q (A)										
			I_2	I_{15}	I_{18}	I_{26}	I_{27}	I_{28}	I_{30}	I_{40}	I_{41}	I_{43}	I_{44}
0.59	2.69E-08	4.98E-10		4.50E-11									
3.41	2.69E-08	4.95E-10			3.86E-09								
5.92	2.69E-08	4.98E-10				3.05E-11							
8.37	2.69E-08	4.95E-10					5.53E-11						
10.88	2.69E-08	5.00E-10						2.34E-10					
13.42	2.69E-08	5.00E-10							1.80E-11				
15.85	2.69E-08	5.02E-10								9.29E-11			
18.43	2.69E-08	5.02E-10									2.73E-11		
20.88	2.68E-08	5.00E-10										4.36E-11	
23.42	2.68E-08	5.00E-10											1.15E-10
25.85	2.69E-08	4.97E-10	1.02E-09										
28.38	2.68E-08	5.00E-10		4.51E-11									
30.87	2.68E-08	5.00E-10			3.85E-09								
33.39	2.68E-08	5.02E-10				3.04E-11							
35.87	2.68E-08	4.98E-10					5.59E-11						
38.36	2.68E-08	4.98E-10						2.37E-10					
40.88	2.68E-08	4.97E-10							1.75E-11				
...			

Tabla 6.7 Forma que presentan por las medidas experimentales para la obtención de la eficiencia y sección eficaz de desorción estimulada por iones

En las Figura 6. y Figura 6.3 se muestran, como ejemplo, las gráficas de todas las señales registradas durante un experimento típico en función del tiempo. En este caso se trata de una medida realizada sobre cobre OFHC ‘as received’ con iones de argón incidentes a 3 keV. En la figura 6.2 se representan las señales de presión total y la corriente de iones de argón incidentes en la muestra en función del tiempo de realización del experimento. En la figura 6.3 se representan los valores de las señales m/q preseleccionadas en el QMS también en función del tiempo de realización del experimento. En ambas figuras se ha indicado el periodo de tiempo en el que el haz de iones interacciona con la muestra, se observa como produce el incremento en las señales de corriente medidas por el QMS y en la presión total indicada por el manómetro Bayard-Alpert. En la parte derecha puede observarse la disminución producida en las corrientes iónicas al deflecar el haz, que recupera el valor inicial.

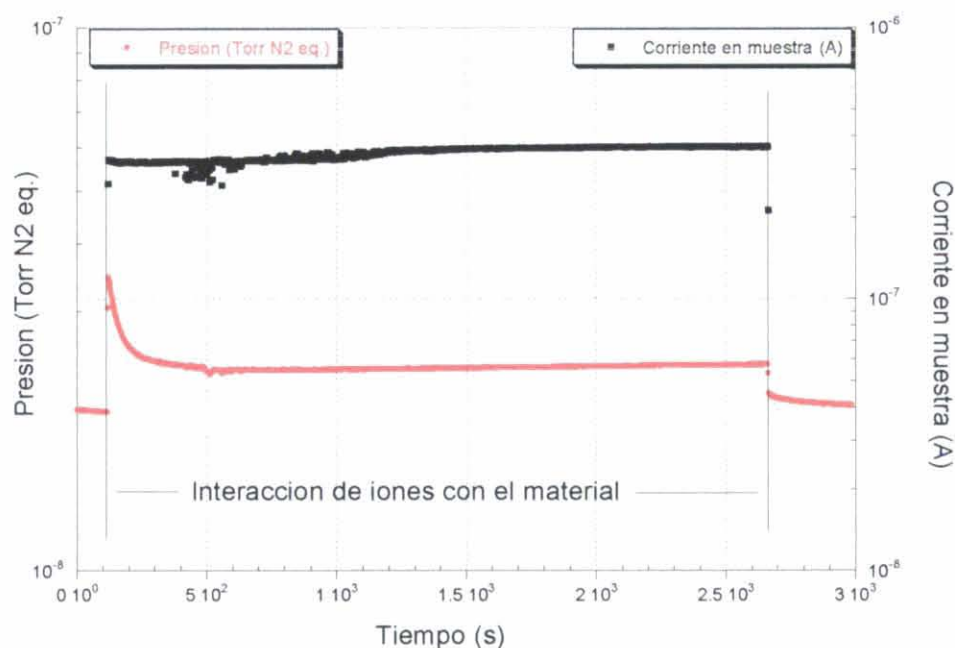


Figura 6.2 Medida de presión y corriente en muestra durante un experimento de desorción estimulada por iones de argón a 3 keV en cobre OFHC como recibido o ‘as received’.

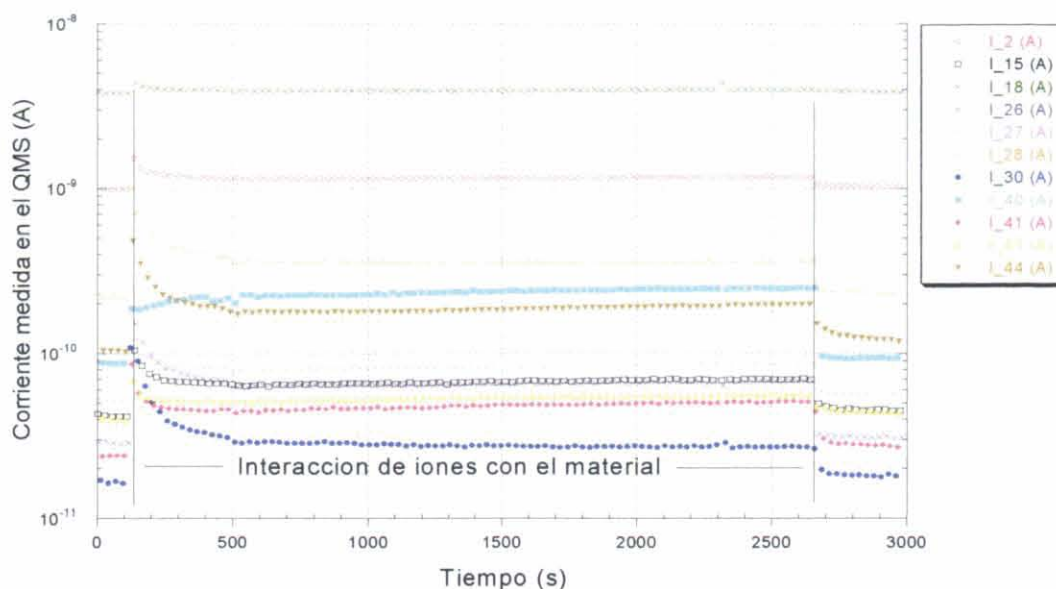


Figura 6.3 Señales de corriente medidas por el QMS para las masas previamente seleccionadas. Medida realizada en cobre OFHC como recibido o 'as received' con iones de argón incidentes a 3 keV.

Antes de realizar los cálculos de eficiencia y sección eficaz de desorción, según el procedimiento indicado en el capítulo III, con estas medidas se realizan 3 análisis:

1) Para calcular la eficiencia y la sección eficaz de desorción estimulada por iones se utiliza la **variación** de la presión parcial del gas i , y por tanto se utilizan los valores de corrientes del QMS y de presión **substrayendo los valores residuales**, que son registrados antes de la interacción de los iones en la muestra.

2) La variación en las señales del QMS y en la presión total son **proporcionales a la corriente de iones de argón incidentes en la muestra**. Se han utilizado en todos los cálculos los valores de las señales registradas por el QMS y el manómetro Bayard-Alpert divididos por la corriente en muestra en el momento del registro de la señal con el fin de normalizar estas señales de corriente a la misma corriente de iones de argón incidentes en la muestra.

3) Como se puede observar en la Tabla 6., a cada medida de tiempo, presión y corriente en muestra corresponde una medida de corriente del QMS para una sola señal m/q , pero no se registra el valor de corriente para otros valores m/q . Para obtener el valor de corriente del QMS para cada m/q en **cada valor de tiempo registrado**, es decir, en forma

continua, se realiza una **interpolación** y se obtiene una tabla de valores en la que a cada valor de tiempo se le hace corresponder el valor de presión, corriente en muestra y corriente del QMS para cada una de las señales m/q.

Realizando estas operaciones, por ejemplo en el caso de los datos mostrados en las figuras 6.2 y 6.3, se obtienen los valores representados en la figura 6.4. En esta figura las señales representadas corresponden a cada corriente de las masas m/q medidas por el QMS menos su valor residual y normalizadas a la corriente de iones de argón incidente en la muestra; en esta figura el tiempo inicial de cero segundos corresponde al tiempo en que comienza la interacción de los iones con el material.

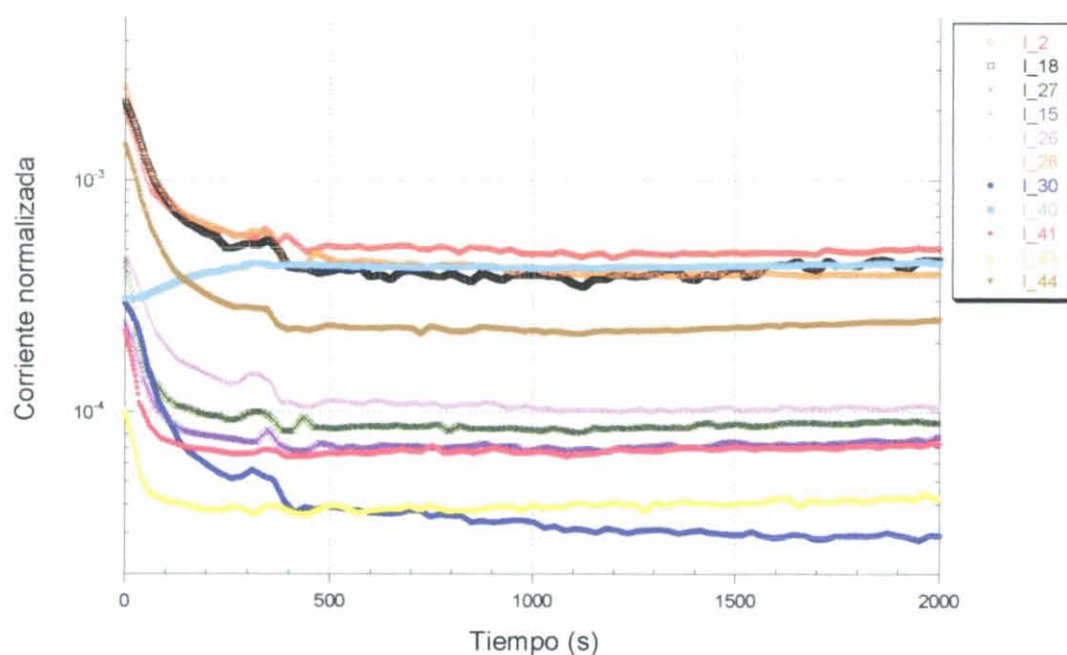


Figura 6.4 Señales de corriente del QMS normalizadas según la corriente de iones incidentes. Medida experimental de interacción de iones de argón a 3 keV en cobre OFHC como recibido o 'as received'.

Como la teoría y el procedimiento para obtener la variación de presión parcial de cada gas desorbido a partir de la señal del QMS y de la presión total se desarrolló en la sección 8, aquí sólo señalaremos que a partir de estas medidas y con la fragmentación del QMS se calcula la señal de corriente iónica de cada gas mediante un sistema de ecuaciones lineales. A partir de la corriente iónica de cada gas y su sensibilidad en el QMS se calcula la presión

parcial. Por último, cuando ya se han obtenido las presiones parciales de cada gas, se corrigen sus valores con la medida de la presión total, pues la suma de las presiones parciales calculadas se debe ajustar a la presión total medida por el manómetro Bayard-Alpert.

(1) Eficiencia de desorción en función de la dosis de iones incidentes

Según se desarrolló la sección 5 de esta tesis, a partir de la variación de presión parcial, ΔP_i , y la velocidad de bombeo del sistema, S_i , para un gas i , y la corriente de iones incidente en la muestra, I_s , que produce esa variación de presión, se calcula la eficiencia de desorción inducida por iones a partir de la expresión:

$$\eta_i = \frac{\Delta P_i \cdot S_i \cdot k}{\frac{I_s}{e}}$$

donde k es la constante de normalización que transforma las unidades de mbar.l en moléculas y e la carga del electrón. El valor de η_i se obtiene para cada valor de tiempo en el que se han registrado los datos experimentales. El diámetro del haz de iones se ha medido experimentalmente, según se explica en la sección 8, y por tanto la dosis de iones en la muestra se conoce para cada tiempo registrado. De esta manera se obtienen los resultados de eficiencia de desorción estimulada por iones para cada gas i , η_i , en función de la dosis total de iones de argón en la muestra. Siguiendo con los datos de las figuras anteriores, para el cobre OFHC ‘as received’ los resultados de la eficiencia de desorción estimulada por iones de argón a 3 keV en función de la dosis se muestran en la figura 6.5. En esta figura se observa la misma tendencia que tienen las señales de corriente m/q registradas en el QMS y mostradas en la anterior figura 6.4, es decir una rápida disminución hasta alcanzar un valor estable. Este aspecto se discutirá más adelante.

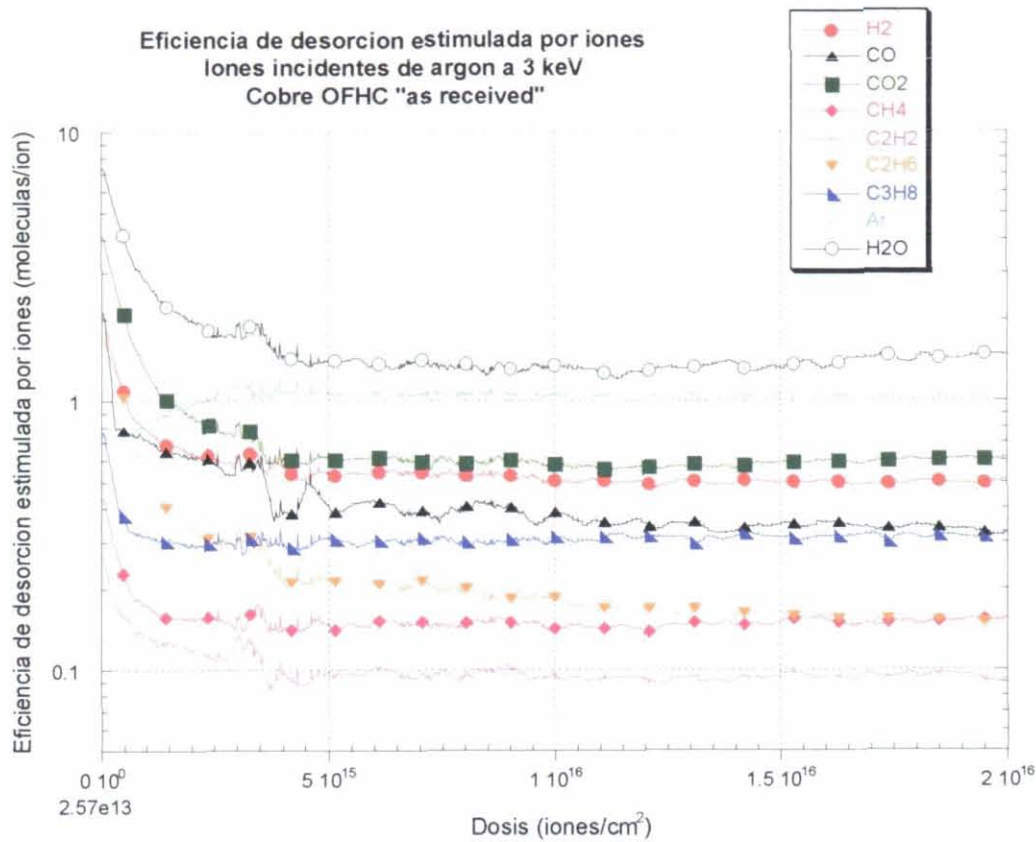


Figura 6.5 Resultados experimentales de la eficiencia de desorción estimulada por iones de argón a 3 keV incidentes en cobre OFHC como recibido o 'as received'

(2) Sección eficaz de desorción

Para obtener la sección eficaz de desorción, σ_D , de los diferentes gases desorbidos se utiliza la ecuación de la tasa de moléculas desorbidas en función del número de moléculas desorbidas, demostrada en la sección 5:

$$-\frac{dn_{des}}{dt} = I_o \sigma_D [n_{ads(t=0)} - n_{des}(t)]$$

donde: dn_{des}/dt es la tasa de moléculas desorbidas (moléculas/s), I_o es la densidad de corriente de iones incidentes (iones/cm²s), $n_{ads}(t=0)$ las moléculas adsorbidas en la superficie antes de comenzar la interacción de los iones de argón y $n_{des}(t)$ las moléculas desorbidas en función del tiempo. La tasa de moléculas desorbidas se obtiene a partir de la variación de presión parcial en función del tiempo. Cuando la variación de la presión en función del tiempo es prácticamente constante se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las desorbidas por la interacción de los iones. Por esta razón suponemos que en ese instante la

tasa de moléculas desorbidas es cero. Esta condición aplicada al cálculo de la sección eficaz de desorción supone que para obtener la tasa de moléculas desorbidas, la variación de presión considerada será la diferencia de la presión medida y la presión final alcanzada antes de terminar el bombardeo, es decir, cuando se produce el equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las desorbidas. Las moléculas desorbidas en función del tiempo se obtienen a partir de la integral de la tasa de moléculas desorbidas en función del tiempo. Por ejemplo para el caso del hidrógeno en el cobre OFHC como recibido los resultados obtenidos se muestran en la figura 6.6. En esta figura se muestra la tasa de moléculas desorbidas en función de las moléculas desorbidas de la muestra. Como se observa en la figura los resultados se ajustan a dos rectas, cada una de estas rectas se ajusta según la ecuación anterior y a partir de la pendiente se determinan las secciones eficaces de desorción σ_{D1} y σ_{D2} . La figura 6.7 resume esta metodología de forma esquemática.

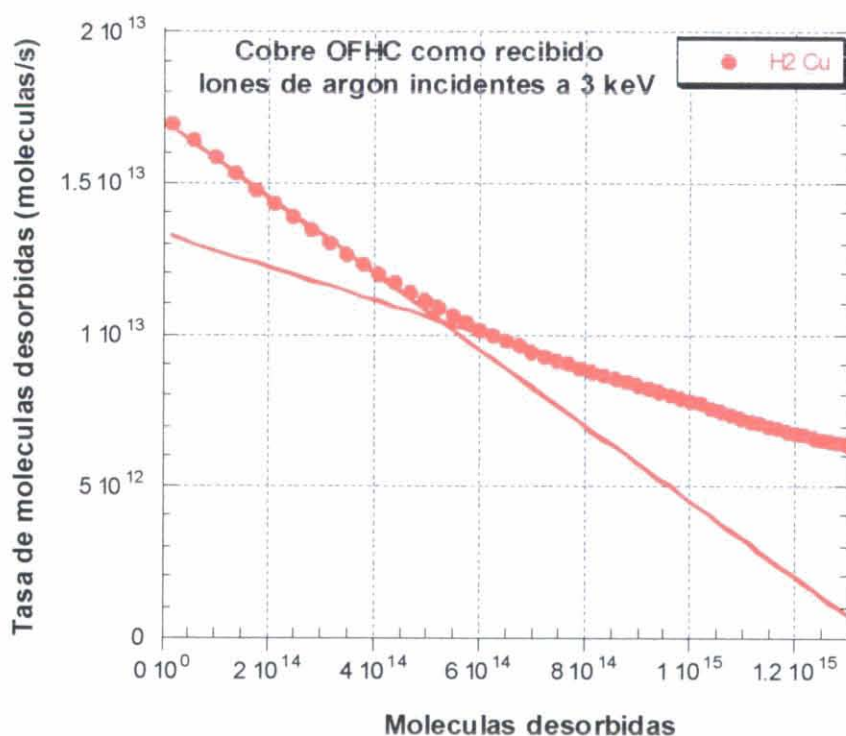


Figura 6. 6 Tasa de desorción en función de las moléculas desorbidas de hidrógeno para el cobre OFHC en estado como recibido

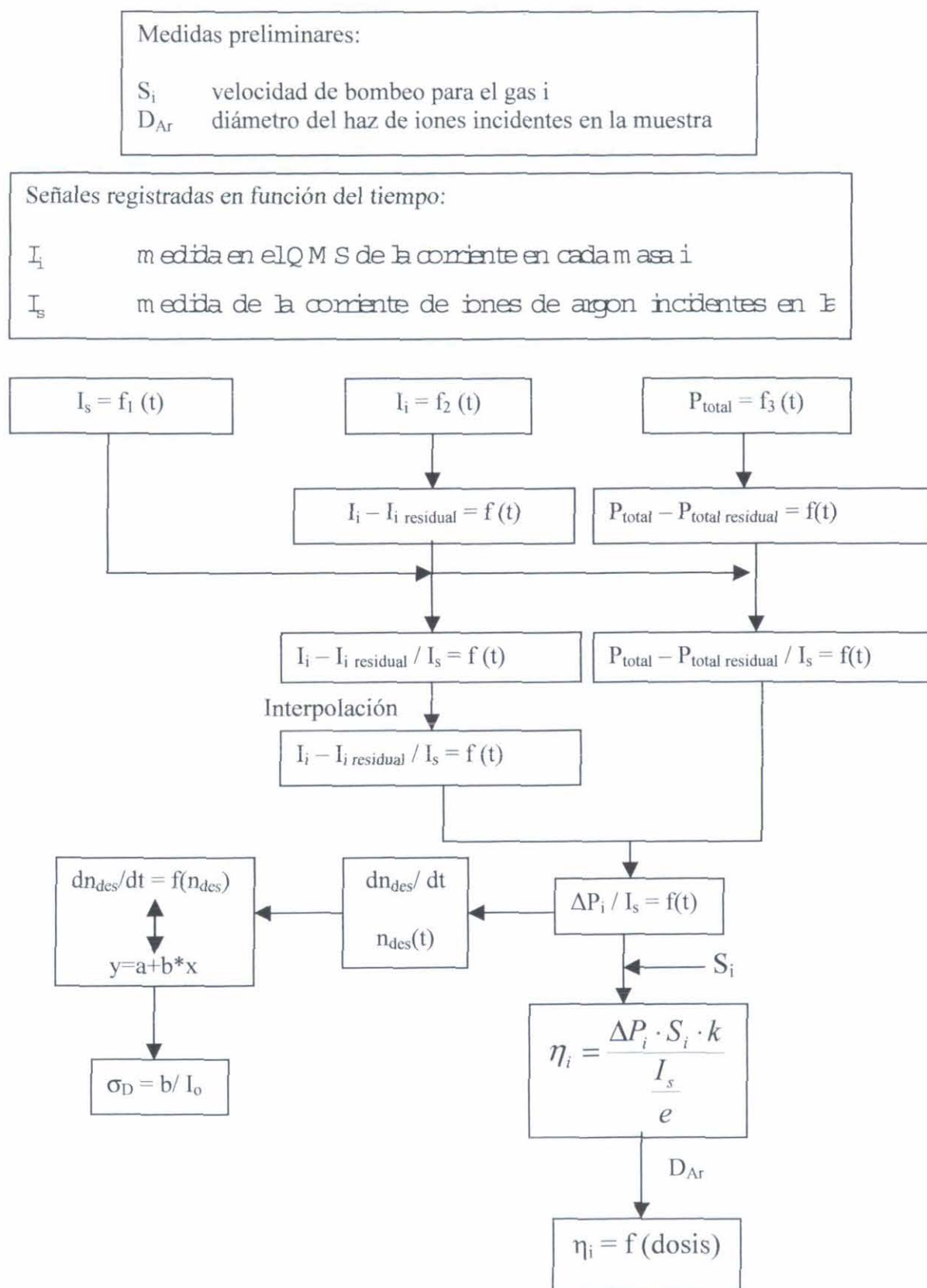


Figura 6.7 Metodología para la obtención de la eficiencia y la sección eficaz de desorción estimulada por iones.

7. FIABILIDAD E INCERTIDUMBRE DE LAS MEDIDAS

En este trabajo se han estudiado muestras de los materiales tecnológicos, cobre OFHC, aluminio y cobre OFHC electro depositado en acero inoxidable, los que una vez estudiados y determinadas sus características de “gasificación”, serán utilizados en la construcción del futuro acelerador de protones LHC del CERN. La elección de estos materiales para construir las cámaras de vacío se debe a consideraciones mecánicas, de transparencia a la radiación, facilidad de mecanización y otras propiedades (Bertinelli and Hauviller 1986; Hauviller 1993). Como ya se comentó en la introducción de esta tesis, el objetivo es estudiarlos para determinar la desorción inducida por iones y como disminuirla utilizando un tratamiento térmico a la mínima temperatura posible. Debido a que estos materiales no presentan superficies estequiométricas, a priori cabía esperar una gran dispersión entre los resultados de varias muestras del mismo material preparadas siguiendo el mismo procedimiento. Asimismo se espera que las muestras en estado como recibido o ‘as received’ del mismo material presenten más diferencias en los resultados que las muestras sometidas a tratamientos térmicos, debido a que este tratamiento limpia la superficie y hace más repetibles las características del material en diferentes muestras.

En los siguientes apartados se estudia la reproducibilidad de las medidas para el cobre, aluminio y cobre electro depositado sobre acero inoxidable. Con el fin de estudiar la dispersión y fiabilidad se ha determinado la desviación estándar de los resultados realizándose medidas en varias muestras de cada material en estado ‘as-received’. En los resultados de las muestras después de los ciclos térmicos se espera una desviación menor según la temperatura del ciclo sea más elevada, por lo tanto para estimar la reproducibilidad en el caso de las muestras sometidas a ciclos térmicos se han medido muestras diferentes del mismo material después del ciclo de horneado a la temperatura mas alta utilizada en este estudio, a 200°C.

En el último apartado se explican los cálculos de incertidumbre de todas las magnitudes medidas y determinadas para obtener los resultados de eficiencia y sección eficaz de desorción.

7.1 Cobre OFHC ‘as-received’

En la Figura 7.1 se muestran los resultados de la eficiencia total de desorción estimulada por iones incidentes de argón de 3 keV en función de la dosis de iones acumulada para cuatro muestras diferentes, identificadas como muestra 1, 2, 3 y 4. Esta eficiencia total es la suma de las eficiencias de desorción obtenidas para cada gas i , según la metodología explicada en el apartado anterior.

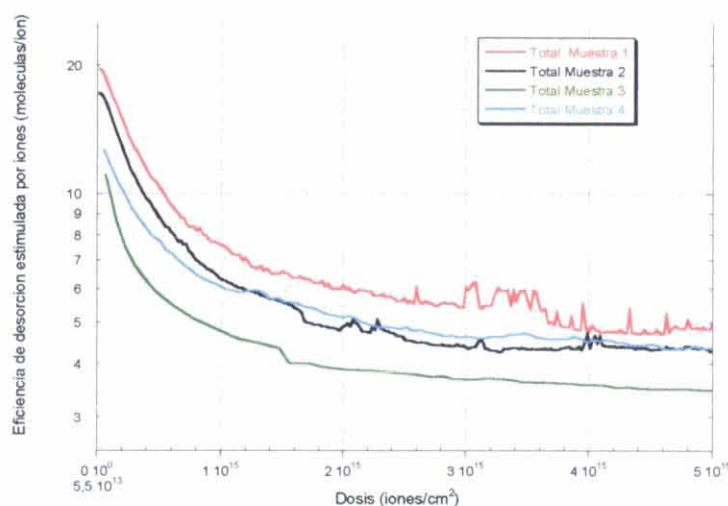


Figura 7.1 Eficiencia total de desorción estimulada por iones incidentes a 3 keV en cuatro muestras de cobre OFHC ‘as received’.

Estas muestras fueron preparadas antes de introducirse en el sistema experimental según el procedimiento descrito en la sección 9. Después de ser introducidas en la cámara de vacío, se bombea el sistema durante 24 horas antes de realizar el experimento, con el fin de obtener las mismas condiciones en cada medida debido a la influencia de la presión del gas residual con el material. En la Figura 7.2 se han representado la presión total y la corriente de iones de argón en muestra en función del tiempo, con el fin de mostrar las diferencias entre estos valores registrados en cada experimento y antes de realizar la determinación de la eficiencia de desorción. Se observa en esta figura que la presión residual en cada experimento no es la misma, lo que indica que el número de moléculas inicialmente adsorbidas en la superficie no es el mismo. Además, la corriente incidente de iones utilizada en cada experimento tampoco es la misma, pues los valores varían entre 2×10^{-7} y 1×10^{-6} A. Esta corriente, para cada experimento realizado, no es estable durante el tiempo de interacción con

la muestra, debido a la inestabilidad del plasma de argón en la fuente de iones. Como se comentó en el apartado anterior este cambio en la corriente de iones incidentes no afecta al resultado, ya que los cálculos se han realizado teniendo en cuenta la corriente de iones de argón incidentes en función del tiempo y las señales de presión y de m/q del QMS se han normalizado antes de realizar la determinación de la eficiencia de desorción. Utilizando los valores de eficiencia de desorción de la Figura 7.1 se obtiene el valor medio y la desviación estándar mostrados en la Figura 7.3. El valor de la desviación estándar es del 20%.

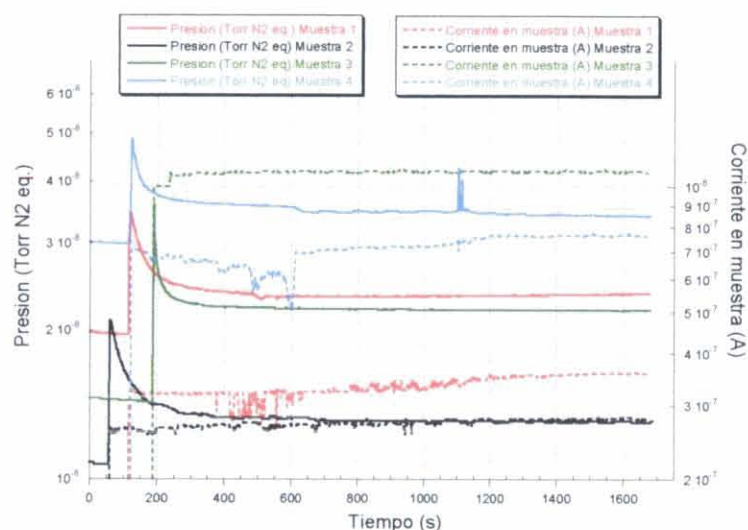


Figura 7.2 Presión total y corriente en muestra registradas en cuatro experimentos de desorción estimulada por iones incidentes de argón a 3 keV en muestras de cobre OFHC como recibido o 'as received'.

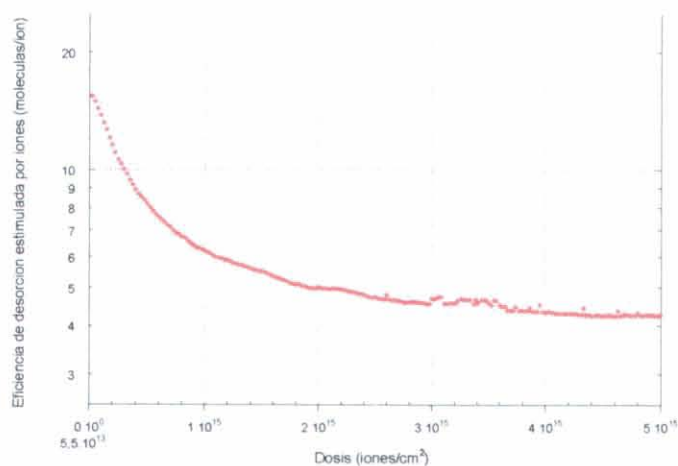


Figura 7.3 Valor medio y desviación estándar de la eficiencia de desorción estimulada por iones incidentes de argón a 3 keV en cobre OFHC 'as received'

7.2 Aluminio ‘as-received’

En la Figura 7.4 se presentan los resultados de eficiencia de desorción estimulada por iones de argón incidentes a 3 keV en cuatro muestras diferentes de aluminio en estado ‘as received’, denominadas, muestras 1, 2, 3 y 4, y preparadas de igual forma antes de ser introducidas en el sistema. En los cuatro experimentos el tiempo desde la introducción de las muestras en el sistema hasta el momento de realizar las medidas es de 24 horas.

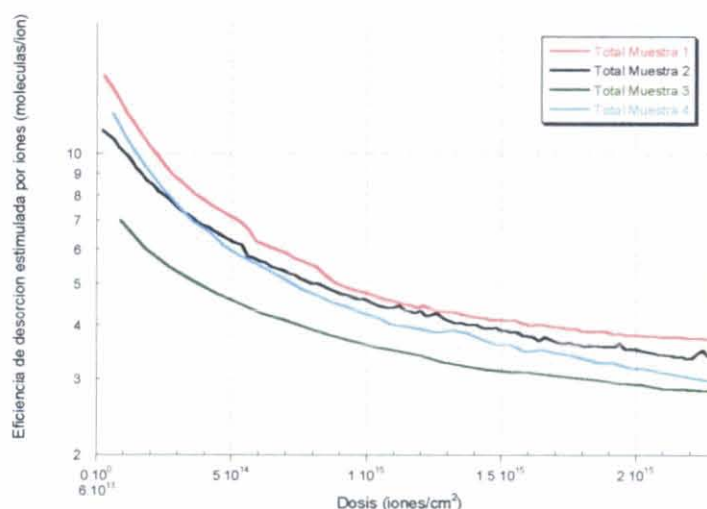


Figura 7.4 Eficiencia total de desorción estimulada por iones incidentes a 3 keV en cuatro muestras de aluminio como recibido o ‘as received’.

En la Figura 7.5 se observa la presión y corriente en muestra registradas para estas medidas. Se observa la inestabilidad en la corriente de iones de argón incidentes para las medidas de las muestras 2 y 4; como ya se ha comentado para el caso del cobre OFHC, esto es debido a las inestabilidades del plasma creado en la fuente de iones. El valor medio de los resultados de eficiencia de desorción total y la desviación estándar, en este caso del 15%, para las medidas en aluminio “as received” se muestran en la Figura 7.6.

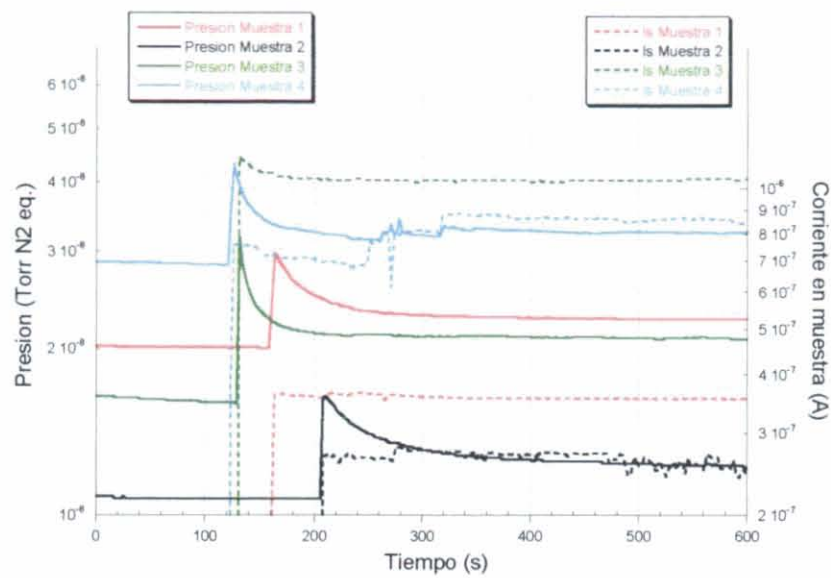


Figura 7.5 Presión total y corriente en muestra registradas en cuatro experimentos de desorción estimulada por iones incidentes de argón a 3 keV en muestras de aluminio como recibido o 'as received'.

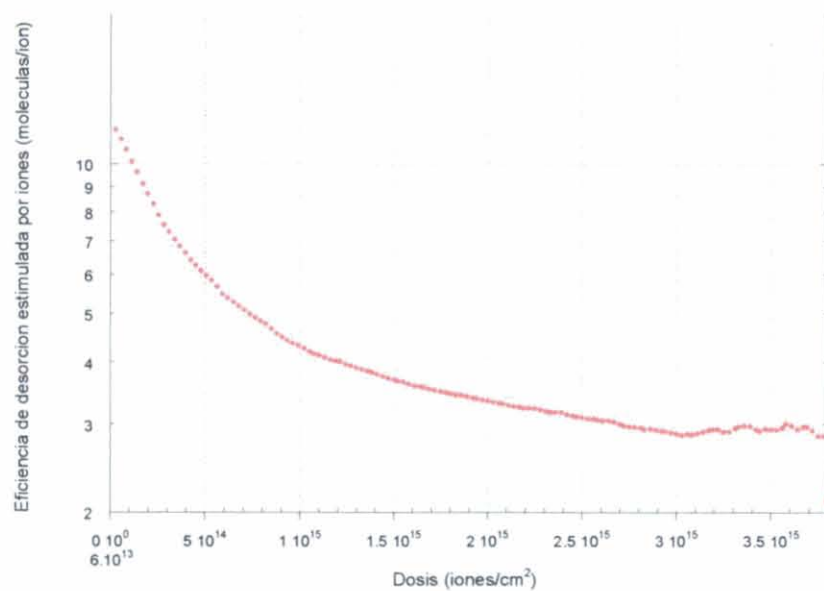


Figura 7.6 Valor medio y desviación estándar de la eficiencia de desorción estimulada por iones incidentes de argón a 3 keV en aluminio como recibido o 'as received'

7.3 Cobre electro depositado ‘as received’

Los resultados de eficiencia de desorción estimulada por iones de argón incidentes a 3 keV en el caso de 4 muestras de cobre electro depositado ‘as received’ se muestran en la Figura 7.7. Se observa en esta figura que los resultados obtenidos presentan la misma tendencia en su dependencia con la dosis de iones de argón acumulada. La presión total y la corriente en muestra registrada en estos experimentos se muestran en la Figura 7.8. Como se puede observar en estas figuras, la corriente de la fuente de iones produce una corriente de iones de argón en muestra más estable en relación a las medidas en el cobre OFHC y en aluminio. Al igual que en los experimentos realizados en aluminio y cobre OFHC se observa que en las medidas realizadas sobre las diferentes muestras se han utilizado diferentes valores en la corriente de iones de argón incidente. Tomando estas medidas para calcular la media y la desviación estándar de los resultados, se obtiene el resultado de la Figura 7.9. En este caso la desviación estándar es del 30%.

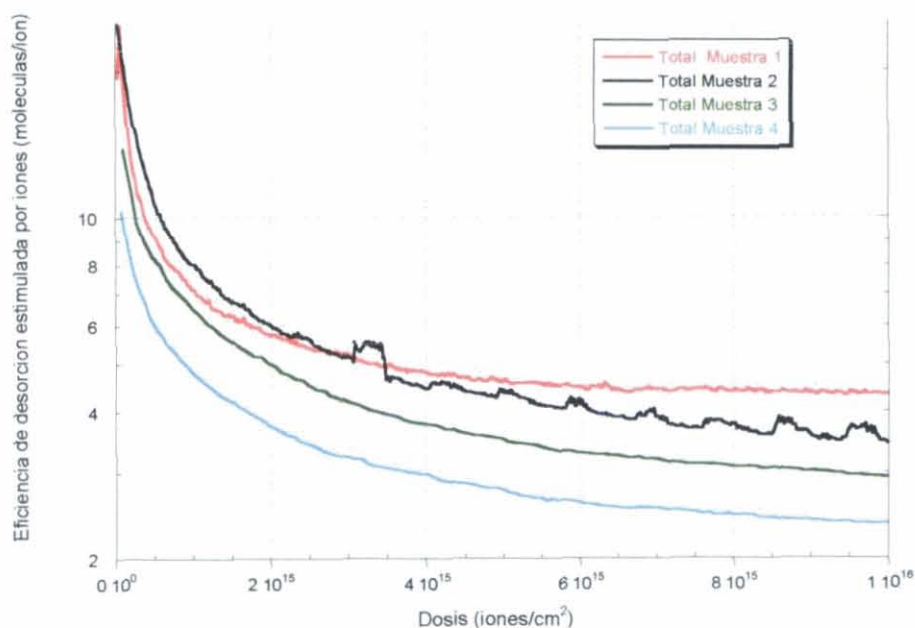


Figura 7.7 Eficiencia total de desorción estimulada por iones incidentes a 3 keV en cuatro muestras de cobre electro depositado como recibido o ‘as received’.

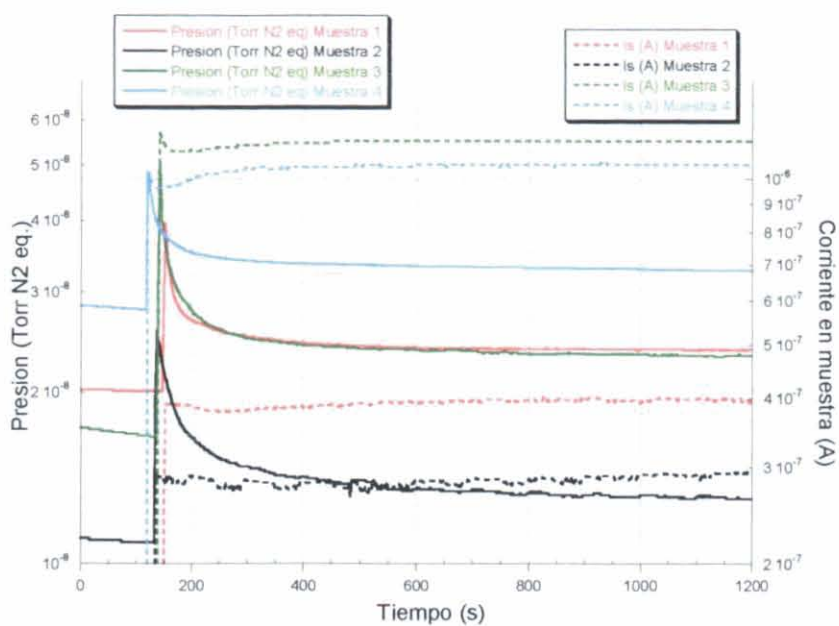


Figura 7.8 Presión total y corriente en muestra registradas en cuatro experimentos de desorción estimulada por iones incidentes de argón a 3 keV en muestras de cobre electro depositado como recibido o ‘as received’.

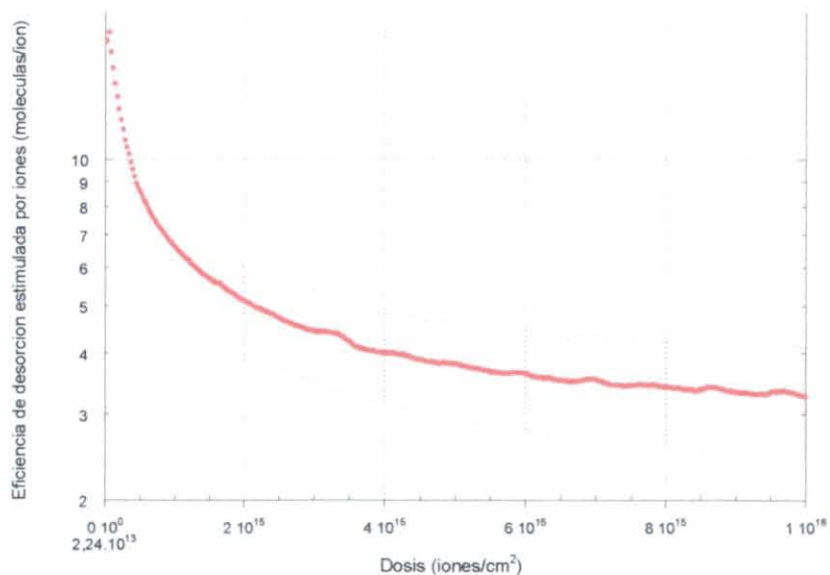


Figura 7.9 Valor medio y desviación estándar de la eficiencia de desorción estimulada por iones incidentes de argón a 3 keV en cobre electro depositado como recibido o ‘as received’

7.4 Cobre OFHC después de hornear a 200°C durante 24 horas

En la Figura 7.10 se comparan las medidas de eficiencia de desorción estimulada por iones de 2 muestras diferentes de cobre OFHC después de realizar el horneado a 200°C durante 24 horas. Al igual que en los experimentos precedentes, los iones de argón inciden con una energía de 3 keV. Se observa en esta figura que las dos muestras presentan una eficiencia de desorción total muy parecida para dosis de iones menores de 10^{14} iones/cm². La presión total y la corriente de iones de argón en muestra para estas medidas se presentan en la Figura 7.11. Como se puede observar en esta figura, las medidas se han realizado con diferentes corrientes de iones incidentes en la muestra.

En la Figura 7.12 se presenta el valor medio y la desviación estándar de las medidas realizadas para el cobre OFHC después de hornear a 200°C durante 24 horas. Esta dispersión en las medidas da una idea de la mínima dispersión entre las muestras del mismo material estudiadas en las mismas condiciones. Para dosis mayores de $3 \cdot 10^{14}$ iones/cm² la desviación estándar es del 25 % mientras que para los resultados a menor dosis la desviación estándar es del 7%.

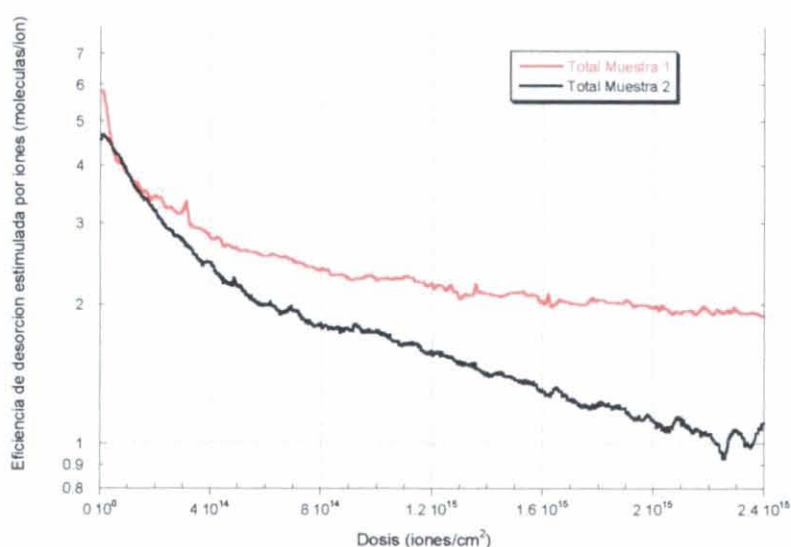


Figura 7.10 Eficiencia total de desorción estimulada por iones incidentes a 3 keV en dos muestras de cobre OFHC después del horneado a 200°C durante 24 horas.

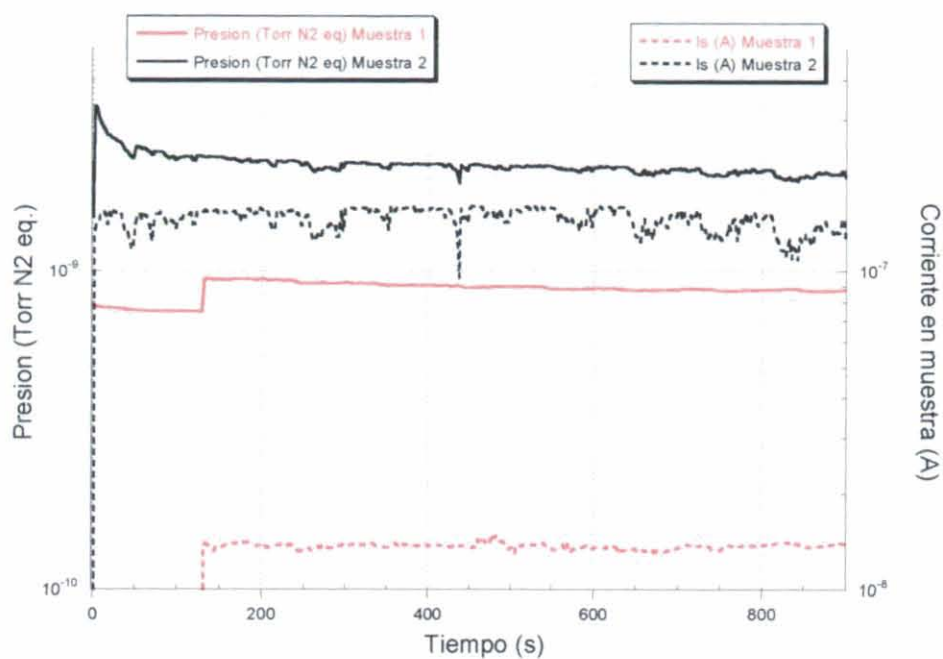


Figura 7.11 Presión total y corriente en muestra registradas en tres experimentos de desorción estimulada por iones incidentes de argón a 3 keV en muestras de cobre OFHC después del horneado a 200°C durante 24 horas.

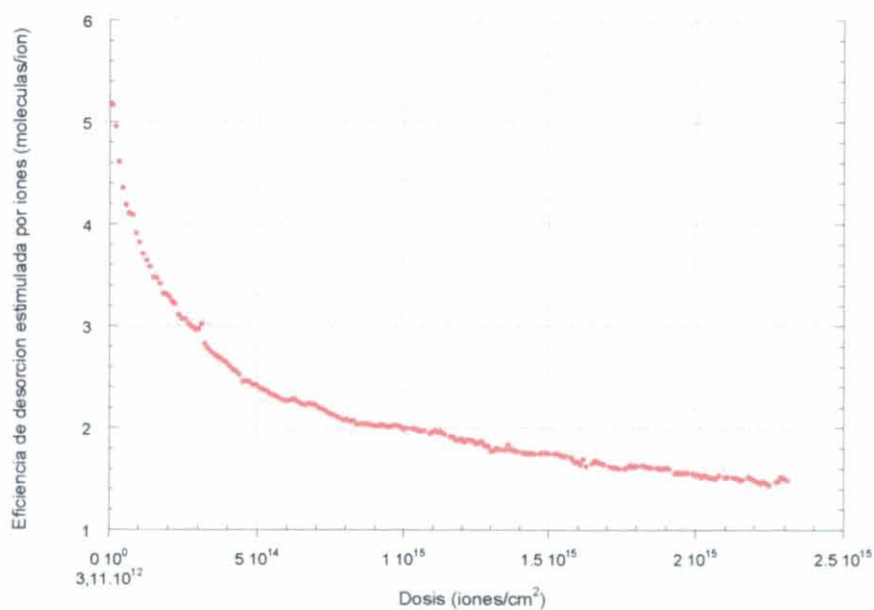


Figura 7.12 Valor medio y desviación estándar de la eficiencia de desorción estimulada por iones incidentes de argón a 3 keV en cobre OFHC después de horneado a 200°C durante 24 horas.

7.5 Cálculos de incertidumbre

7.5.1 Magnitudes de entrada

Las magnitudes de entrada son medidas directas que permiten determinar otras magnitudes. En la Tabla 7. 1 se muestran las magnitudes de entrada, su símbolo y su incertidumbre.

Magnitud de entrada	Símbolo	Incertidumbre
Corriente iónica medida en el manómetro Bayard-Alpert	I_{BA}^+	$u(I_{BA}^+) = I_{BA}^+ \times 0,06$
Corriente electrónica de emisión del manómetro Bayard-Alpert	$I_{e,BA}^-$	$u(I_{e,BA}^-) = I_{e,BA}^- \times 0,01$
Sensibilidad del manómetro Bayard-Alpert correspondiente al N_2	$S_{BA}(N_2)$	$u(S_{BA}(N_2)) = S_{BA}(N_2) \times 0,02$
Sensibilidad del manómetro Bayard-Alpert correspondiente al gas M	$S_{BA}(M)$	$u(S_{BA}(M)) = S_{BA}(M) \times 0,04$
Corriente iónica medida en el QMS para la masa m/q	$I_{m/q}^+$	$u(I_{m/q}^+) = I_{m/q}^+ \times 0,005$
Corriente electrónica de emisión del QMS	$I_{e,QMS}^-$	$u(I_{e,QMS}^-) = I_{e,QMS}^- \times 0,01$
Corriente medida en la muestra (A)	I_{Ar}^+	$u(I_{Ar}^+) = I_{Ar}^+ \times 0,02$
Diámetro del haz de iones incidentes en la muestra (cm)	d	$u(d) = d \times 0,15$
Diámetro de la conductancia utilizada para determinar la velocidad de bombeo (cm)	d_c	$u(d_c) = d_c \times 0,1$

Tabla 7. 1 Magnitudes de entrada y su incertidumbre utilizadas en la determinación de la eficiencia y sección eficaz de desorción.

7.5.2 Magnitudes de salida

En este apartado se desarrolla el cálculo de incertidumbre de las magnitudes de salida determinadas en esta tesis. Estas magnitudes permiten obtener la eficiencia y sección eficaz de desorción, cuyos resultados serán discutidos en las siguientes secciones.

7.5.2.1 Presión total

El manómetro de ionización Bayard-Alpert se utiliza para la medida de la presión total, según se ha descrito en secciones anteriores. La presión total, p_t , se determina a partir de la fórmula:

$$p_t = \frac{I_{BA}^+}{I_{e,BA}^- \cdot S_{BA}(N_2)}$$

Para realizar el cálculo de la incertidumbre de p_t , $u(p_t)$, consideramos la contribución a la incertidumbre de cada magnitud de entrada. En la Tabla 7.2 se resumen las expresiones utilizadas para realizar el cálculo. En resumen la incertidumbre en la medida de la presión total es del 6%.

Magnitud de entrada	Incertidumbre	Coefficiente de sensibilidad	Contribución a la incertidumbre total
Corriente iónica, I_{BA}^{+}	$u(I_{BA}^{+})$	$\frac{1}{I_{e,BA}^{-} \cdot S_{BA}(N_2)}$	$\frac{1}{I_{e,BA}^{-} \cdot S_{BA}(N_2)} u(I_{BA}^{+})$
Corriente de emisión, $I_{e,BA}^{-}$	$u(I_{e,BA}^{-})$	$\frac{I_{BA}^{+}}{I_{e,BA}^{-2} \cdot S_{BA}(N_2)}$	$\frac{I_{BA}^{+}}{I_{e,BA}^{-2} \cdot S_{BA}(N_2)} u(I_{e,BA}^{-})$
Sensibilidad del manómetro, $S_{BA}(N_2)$	$u(S_{BA}(N_2))$	$\frac{I_{BA}^{+}}{I_{e,BA}^{-} \cdot S_{BA}(N_2)^2}$	$\frac{I_{BA}^{+}}{I_{e,BA}^{-} \cdot S_{BA}(N_2)^2} u(S_{BA}(N_2))$
La incertidumbre de la magnitud de salida, en este caso, $u(p_i)$, viene dada por la expresión:			
$u(p_i) = \sqrt{\left(\frac{1}{I_{e,BA}^{-} \cdot S_{BA}(N_2)} u(I_{BA}^{+})\right)^2 + \left(\frac{I_{BA}^{+}}{I_{e,BA}^{-2} \cdot S_{BA}(N_2)} u(I_{e,BA}^{-})\right)^2 + \left(\frac{I_{BA}^{+}}{I_{e,BA}^{-} \cdot S_{BA}(N_2)^2} u(S_{BA}(N_2))\right)^2}$			

Tabla 7.2 Resumen de las expresiones utilizadas para realizar el cálculo de la incertidumbre de la presión total medida con el manómetro Bayard-Alper

7.5.2.2 Sensibilidad y fragmentación del QMS

La sensibilidad y fragmentación del QMS para cada gas M se obtiene experimentalmente utilizando como referencia el manómetro Bayard-Alpert de la cámara de análisis. La metodología para realizar la calibración se ha descrito en el capítulo III. Cuando se introduce el gas M en la cámara de análisis, el incremento de la señales $I_{m/q}^+$ y de la presión total medida con el manómetro Bayard-Alpert corresponden solamente al gas M . La incertidumbre de la sensibilidad se obtiene a partir de la desviación en la pendiente de las gráficas:

$$S_{QMS}(M) = \frac{\Delta I_{m/q}^+(M)}{\Delta p_M}$$

En la **Tabla 7. 3** se resumen los valores de las sensibilidades del QMS y su incertidumbre para los gases estudiados.

Gas, M	$S_{QMS}(M), \text{mbar}^{-1}$	$u(S_{QMS}(M))$
Ar	251	5
N ₂	345	2
C ₂ H ₂	564	2
C ₂ H ₆	458	7
C ₃ H ₈	349.07	1.14
CO	199.5	0.7
CO ₂	179.2	0.7
CH ₄	321	2
H ₂ O	124	2
H ₂	1072	8

Tabla 7. 3 Sensibilidad del QMS para cada gas estudiado y su incertidumbre

Cuando se introduce un gas M en la cámara de análisis se produce un incremento en varias señales $I_{m/q}^+$ del QMS. La fragmentación de un gas M en la señal m/q , $K_{m/q}(M)$ registrada en el QMS consiste en la relación del incremento en $I_{m/q}^+$ respecto al incremento de una señal $I_{m/q}^+(M)$ elegida como característica del gas M , por ejemplo para el CO_2 la señal $m/q = 44$ se ha elegido como la característica de este gas, entonces la fragmentación en la señal $m/q = 28$ será:

$$K_{28}(\text{CO}_2) = \frac{\Delta I_{28}^+}{\Delta I_{44}^+}$$

En el capítulo 3 se describe la metodología para realizar el experimento que permite determinar la sensibilidad y la fragmentación del QMS y también se relacionan todos los valores obtenidos, aquí, en la Tabla 7.4, sólo se detallan los valores que afectan a la incertidumbre de la determinación de la presión parcial de los gases estudiados.

	$K_{m/q}(M)$	$u(K_{m/q}(M))$
$K_{43}(\text{C}_3\text{H}_8)$	24,2	0,04
$K_{44}(\text{C}_3\text{H}_8)$	29,4	0,2
$K_{40}(\text{C}_3\text{H}_8)$	2,48	0,02
$K_{30}(\text{C}_3\text{H}_8)$	2,12	0,01
$K_{28}(\text{C}_3\text{H}_8)$	63,09	0,05
$K_{26}(\text{C}_3\text{H}_8)$	9,16	0,02
$K_{15}(\text{C}_3\text{H}_8)$	5,72	0,02
$K_{30}(\text{C}_2\text{H}_6)$	24,5	0,5
$K_{26}(\text{C}_2\text{H}_6)$	23,0	0,1
$K_{15}(\text{C}_2\text{H}_6)$	4,43	0,07
$K_{28}(\text{CO}_2)$	10,85	0,05

Tabla 7.4 Fragmentación e incertidumbre del QMS utilizados en determinar las presiones parciales de los gases estudiados.

7.5.2.3 Presión parcial

Según se ha desarrollado en el capítulo III, la presión parcial de un gas M , p_M , se determina a partir de la corriente registrada en el QMS correspondiente al gas M , $I_{m/q}^+(M)$, la sensibilidad de QMS correspondiente al gas M , $S_{QMS}(M)$, y la corriente de emisión del QMS, $I_{e,QMS}^-$, utilizando la expresión:

$$p_M = \frac{I_{m/q}^+(M)}{I_{e,QMS}^- \cdot S_{QMS}(M)}$$

Considerando la incertidumbre en cada magnitud de entrada para la determinación de p_M , las expresiones utilizadas para el cálculo de la incertidumbre de p_M , $u(p_M)$ se resumen en la

Tabla 7. 5

Para la mayoría de gases estudiados la señal $I_{m/q}^+(M)$ no corresponde directamente a una magnitud de entrada medida en el QMS, $I_{m/q}^+$. Las excepciones consideradas en este trabajo son, el H_2 y el H_2O . Para el H_2 la señal del QMS en $m/q=2$ se ha tomado como $I_2^+(H_2)$ y para el H_2O la señal en $m/q=18$ corresponde a $I_{18}^+(H_2O)$, luego las incertidumbre de estos valores corresponden a $u(I_{m/q}^+) = I_{m/q}^+ \times 0,005$. Para los demás casos, tal como se explicó en el capítulo III, se obtiene $I_{m/q}^+(M)$ a partir de las señales $I_{m/q}^+$ y utilizando la fragmentación del QMS. Para obtener la señal de corriente representativa del propano, a partir de la expresión:

$$I_{43}^+ = K_{43}(C_3H_8) \cdot I_{29}(C_3H_8)$$

se obtiene:

$$I_{29}(C_3H_8) = \frac{I_{43}^+}{K_{43}(C_3H_8)}$$

y entonces la incertidumbre de $I_{29}^+(C_3H_8)$, $u(I_{29}^+(C_3H_8))$, se obtiene mediante la expresión:

$$u(I_{29}^+(C_3H_8)) = \sqrt{\left(\frac{1}{K_{43}(C_3H_8)} u(I_{43}^+)\right)^2 + \left(\frac{I_{43}^+}{K_{43}(C_3H_8)^2} u(K_{43}(C_3H_8))\right)^2}$$

Se obtiene una incertidumbre $u(I_{29}^+(C_3H_8))$, del 0.5 % de $I_{29}^+(C_3H_8)$

Para obtener $I_{40}^+(Ar)$ y $I_{44}^+(CO_2)$ se utilizan las relaciones:

$$I_{40}^+ = I_{40}^+(Ar) + I_{40}^+(C_3H_8) = I_{40}^+(Ar) + K_{40}(C_3H_8)I_{29}^+(C_3H_8)$$

$$I_{44}^+ = I_{44}^+(CO_2) + I_{44}^+(C_3H_8) = I_{44}^+(CO_2) + K_{44}(C_3H_8)I_{29}^+(C_3H_8)$$

de donde se deduce:

$$I_{40}^+(Ar) = I_{40}^+ - K_{40}(C_3H_8)I_{29}^+(C_3H_8)$$

$$I_{44}^+(CO_2) = I_{44}^+ - K_{44}(C_3H_8)I_{29}^+(C_3H_8)$$

y por tanto la incertidumbre de $I_{40}^+(Ar)$ y $I_{44}^+(CO_2)$ se obtienen como:

$$u(I_{40}^+(Ar)) = \sqrt{\left(u(I_{40}^+)\right)^2 + \left(K_{40}(C_3H_8) \cdot u(I_{29}^+(C_3H_8))\right)^2 + \left(I_{29}^+(C_3H_8) \cdot u(K_{40}(C_3H_8))\right)^2}$$

$$u(I_{44}^+(CO_2)) = \sqrt{\left(u(I_{44}^+)\right)^2 + \left(K_{44}(C_3H_8) \cdot u(I_{29}^+(C_3H_8))\right)^2 + \left(I_{29}^+(C_3H_8) \cdot u(K_{44}(C_3H_8))\right)^2}$$

Los resultados obtenidos son: $u(I_{40}^+(Ar)) = I_{40}^+(Ar) \times 0,5$ y $u(I_{44}^+(CO_2)) = I_{44}^+(CO_2) \times 0,6$

Para obtener $I_{28}^+(C_2H_6)$ se plantea la ecuación:

$$I_{30}^+ = I_{30}^+(C_2H_6) + I_{30}^+(C_3H_8)$$

teniendo en cuenta la fragmentación:

$$I_{30}^+ = K_{30}(C_2H_6) \cdot I_{28}^+(C_2H_6) + K_{30}(C_3H_8) \cdot I_{29}^+(C_3H_8)$$

obtenemos así:

$$I_{28}^+(C_2H_6) = \frac{I_{30}^+ - K_{30}(C_3H_8) \cdot I_{29}^+(C_3H_8)}{K_{30}(C_2H_6)}$$

y por tanto:

$$u(I_{28}^+(C_2H_6)) = \sqrt{\left(\frac{1}{K_{30}(C_2H_6)} u(I_{30}^+)\right)^2 + \left(\frac{I_{30}^+ - K_{30}(C_3H_8) \cdot I_{29}^+(C_3H_8)}{K_{30}(C_2H_6)^2} u(K_{30}(C_2H_6))\right)^2 + \left(\frac{I_{29}^+(C_3H_8)}{K_{30}(C_2H_6)} u(K_{30}(C_3H_8))\right)^2 + \left(\frac{K_{30}(C_3H_8)}{K_{30}(C_2H_6)} u(I_{29}^+(C_3H_8))\right)^2}$$

Utilizando esta expresión se obtiene un resultado de $u(I_{28}^+(C_2H_6)) = I_{28}^+(C_2H_6) \times 0,6$

Para obtener $I_{15}^+(CH_4)$ se plantea la siguiente ecuación:

$$I_{15}^+ = I_{15}^+(CH_4) + I_{15}^+(C_2H_6) + I_{15}^+(C_3H_8)$$

teniendo en cuenta la fragmentación se escribe de la siguiente manera:

$$I_{15}^+ = I_{15}^+(CH_4) + K_{15}(C_2H_6) \cdot I_{28}^+(C_2H_6) + K_{15}(C_3H_8) \cdot I_{29}^+(C_3H_8)$$

y entonces:

$$I_{15}^+(CH_4) = I_{15}^+ - K_{15}(C_2H_6) \cdot I_{28}^+(C_2H_6) - K_{15}(C_3H_8) \cdot I_{29}^+(C_3H_8)$$

y la incertidumbre de $I_{15}^+(CH_4)$, $u(I_{15}^+(CH_4))$, se obtiene a partir de:

$$u(I_{15}^+(CH_4)) = \sqrt{\left(u(I_{15}^+)\right)^2 + \left(I_{28}^+(C_2H_6) \cdot u(K_{15}(C_2H_6))\right)^2 + \left(K_{15}(C_2H_6) \cdot u(I_{28}^+(C_2H_6))\right)^2 + \left(I_{29}^+(C_3H_8) \cdot u(K_{15}(C_3H_8))\right)^2 + \left(K_{15}(C_3H_8) \cdot u(I_{29}^+(C_3H_8))\right)^2}$$

Utilizando esta expresión se obtiene un resultado de $u(I_{15}^+(CH_4)) = I_{15}^+(CH_4) \times 0,6$

Para obtener $I_{26}^+(C_2H_2)$ se plantea la siguiente ecuación:

$$I_{26}^+ = I_{26}^+(C_2H_2) + I_{26}^+(C_2H_6) + I_{26}^+(C_3H_8)$$

teniendo en cuenta la fragmentación, se describe de la siguiente manera:

$$I_{26}^+ = I_{26}^+(C_2H_2) + K_{26}(C_2H_6) \cdot I_{28}^+(C_2H_6) + K_{26}(C_3H_8) \cdot I_{29}^+(C_3H_8)$$

y por tanto:

$$I_{26}^+(C_2H_2) = I_{26}^+ - K_{26}(C_2H_6) \cdot I_{28}^+(C_2H_6) - K_{26}(C_3H_8) \cdot I_{29}^+(C_3H_8)$$

La incertidumbre de $I_{26}^+(C_2H_2)$, $u(I_{26}^+(C_2H_2))$, se calcula mediante la expresión:

$$u(I_{26}^+(C_2H_2)) = \sqrt{\left(u(I_{26}^+)\right)^2 + \left(K_{26}(C_2H_6) \cdot u(I_{28}^+(C_2H_6))\right)^2 + \left(I_{28}^+(C_2H_6) \cdot u(K_{26}(C_2H_6))\right)^2 + \left(K_{26}(C_3H_8) \cdot u(I_{29}^+(C_3H_8))\right)^2 + \left(I_{29}^+(C_3H_8) \cdot u(K_{26}(C_3H_8))\right)^2}$$

y se obtiene como resultado: $u(I_{26}^+(C_2H_2)) = I_{26}^+(C_2H_2) \times 0,7$

Para obtener $I_{28}^+(CO)$ se plantea la siguiente ecuación:

$$I_{28}^+ = I_{28}^+(CO) + I_{28}^+(CO_2) + I_{28}^+(C_2H_6) + I_{28}^+(C_3H_8)$$

teniendo en cuenta la fragmentación, se describe de la siguiente manera:

$$I_{28}^+ = I_{28}^+(CO) + K_{28}(CO_2) \cdot I_{44}^+(CO_2) + I_{28}^+(C_2H_6) + K_{28}(C_3H_8) \cdot I_{29}^+(C_3H_8)$$

entonces:

$$I_{28}^+(CO) = I_{28}^+ - K_{28}(CO_2) \cdot I_{44}^+(CO_2) - I_{28}^+(C_2H_6) - K_{28}(C_3H_8) \cdot I_{29}^+(C_3H_8)$$

y la incertidumbre de $I_{28}^+(CO)$, $u(I_{28}^+(CO))$, se obtiene mediante la expresión:

$$u(I_{28}^+(CO)) = \sqrt{\left(u(I_{28}^+)\right)^2 + \left(K_{28}(CO_2) \cdot u(I_{44}^+(CO_2))\right)^2 + \left(I_{44}^+(CO_2) \cdot u(K_{28}(CO_2))\right)^2 + \left(u(I_{28}^+(C_2H_6))\right)^2 + \left(K_{28}(C_3H_8) \cdot u(I_{29}^+(C_3H_8))\right)^2 + \left(I_{29}^+(C_3H_8) \cdot u(K_{28}(C_3H_8))\right)^2}$$

y se obtiene como resultado: $u(I_{28}^+(CO)) = I_{28}^+(CO) \times 0,9$

Utilizando los valores de las incertidumbres para cada señal de corriente $I_{m/q}^+(M)$ con las expresiones de la tabla 7.5 se obtiene una incertidumbre máxima para los resultados de presiones parciales del 2%

Magnitud	Incertidumbre	Coefficiente de sensibilidad	Contribución a la incertidumbre total
Corriente registrada en el QMS para al gas $M, I_{m/q}^+(M)$	$u(I_{m/q}^+(M))$	$\frac{1}{I_{e,QMS}^- \cdot S_{QMS}(M)}$	$\frac{1}{I_{e,QMS}^- \cdot S_{QMS}(M)} u(I_{m/q}^+(M))$
Corriente de emisión, $I_{e,QMS}^-$	$u(I_{e,QMS}^-)$	$\frac{I_{m/q}^+(M)}{I_{e,QMS}^{-2} \cdot S_{QMS}(M)}$	$\frac{I_{m/q}^+(M)}{I_{e,QMS}^{-2} \cdot S_{QMS}(M)} u(I_{e,QMS}^-)$
Sensibilidad del QMS, $S_{QMS}(M)$	$u(S_{QMS}(M))$	$\frac{I_{m/q}^+(M)}{I_{e,QMS}^{-2} \cdot S_{QMS}(M)^2}$	$\frac{I_{m/q}^+(M)}{I_{e,QMS}^{-2} \cdot S_{QMS}(M)^2} u(S_{QMS}(M))$
La incertidumbre de la magnitud de salida, en este caso, $u(p_M)$, viene dada por la expresión:			
$u(p_t) = \sqrt{\left(\frac{1}{I_{e,QMS}^- \cdot S_{QMS}(M)} u(I_{m/q}^+(M)) \right)^2 + \left(\frac{I_{m/q}^+(M)}{I_{e,QMS}^{-2} \cdot S_{QMS}(M)} u(I_{e,QMS}^-) \right)^2 + \left(\frac{I_{m/q}^+(M)}{I_{e,QMS}^{-2} \cdot S_{QMS}(M)^2} u(S_{QMS}(M)) \right)^2}$			

Tabla 7. 5 Resumen de las expresiones utilizadas para realizar el cálculo de la incertidumbre de la presión parcial de un gas M .

7.5.2.4 Velocidad de bombeo

Para determinar la velocidad de bombeo de un gas M , S_M , se utiliza la siguiente expresión, desarrollada en el capítulo III, donde también se explica la metodología para realizar el experimento.

$$S_M = C_M \cdot \left(\frac{\Delta p_{M,2}}{\Delta p_{M,1}} - 1 \right)$$

entonces la incertidumbre en la velocidad de bombeo se calcula a partir de la expresión:

$$u(S_M) = \sqrt{\left(\left(\frac{\Delta p_{M,2}}{\Delta p_{M,1}} - 1 \right) u(C_M) \right)^2 + \left(\frac{C_M}{\Delta p_{M,1}} u(\Delta p_{M,2}) \right)^2 + \left(\frac{C_M \cdot \Delta p_{M,2}}{\Delta p_{M,1}^2} u(\Delta p_{M,1}) \right)^2}$$

La conductancia para un gas M se determina a partir de la expresión:

$$C_M = 3.64 \left(\frac{T}{M_M} \right)^{1/2} \frac{\pi \cdot d_c^2}{4}$$

y la incertidumbre de la conductancia:

$$u(C_M) = 3.64 \left(\frac{T}{M_M} \right)^{1/2} \frac{\pi \cdot d_c}{2} u(d_c)^2$$

La incertidumbre calculada según estas ecuaciones en la velocidad de bombeo es del 8%

12.5.1.5 Eficiencia de desorción estimulada por iones

Para determinar la eficiencia de desorción estimulada por iones de un gas M , η_M , se utiliza la expresión:

$$\eta_M = \frac{\Delta p_M \cdot S_M \cdot k}{\frac{I_{Ar}^+}{e}}$$

y su incertidumbre corresponde a:

$$u(\eta_M) = \sqrt{\left(\frac{S_M \cdot k}{I_{Ar}^+} u(\Delta p_M)\right)^2 + \left(\frac{\Delta p_M \cdot k}{I_{Ar}^+} u(S_M)\right)^2 + \left(\frac{\Delta p_M \cdot S_M \cdot k}{I_{Ar}^{+2}} u(I_{Ar}^+)\right)^2}$$

Utilizando esta expresión para los diferentes gases, se obtiene una incertidumbre máxima del 10 %

12.5.1.6 Área bombardeada de la muestra

El diámetro del haz de iones que interacciona con la muestra se ha determinado experimentalmente y se obtiene $d = 0,3$ cm con una incertidumbre, $u(d) = 0,01$ cm. Las ecuaciones para determinar el área bombardeada, A , y su incertidumbre, $u(A)$, son las siguientes:

$$A = \frac{\pi \cdot d^2}{4}$$

$$u(A) = \frac{\pi \cdot d}{2} u(d)$$

Utilizando estas expresiones se obtiene el área $A = 0,07$ y $u(A) = 0,005$.

12.5.1.7 Dosis de iones incidentes acumulada

La dosis de iones incidentes acumulada en un intervalo de tiempo Δt se calcula como:

$$Dosis = \frac{I_{Ar}^+}{e \cdot A} \Delta t$$

La incertidumbre en la medida del tiempo se considera despreciable comparando con las incertidumbres de la corriente de iones de argón incidente y el área bombardeada de la muestra. Entonces la incertidumbre se calcula a partir de la expresión:

$$u(Dosis) = \sqrt{\left(\frac{\Delta t}{e \cdot A} u(I_{Ar}^+)\right)^2 + \left(\frac{I_{Ar}^+ \Delta t}{e \cdot A^2} u(A)\right)^2}$$

Utilizando esta expresión se obtiene una incertidumbre del orden del 7 %.

12.5.1.8 Sección eficaz de desorción

La sección eficaz de desorción se determina a partir de la pendiente de la recta obtenida por el ajuste por mínimos cuadrados de la función que representa la tasa de moléculas desorbidas en función de las moléculas desorbidas. Esta expresión se demostró en la sección II.1.3 y corresponde a:

$$\frac{dn_d}{dt} = \frac{I_{Ar}^+ \sigma}{eA} n_{a(t=0)} - \frac{I_{Ar}^+ \sigma}{eA} n_d(t)$$

La pendiente de estas gráficas, m , corresponde a:

$$m = \frac{I_{Ar}^+ \sigma}{eA}$$

y la sección eficaz de desorción, σ , se obtiene a partir de la ecuación anterior y despejando

$$\sigma = \frac{meA}{I_{Ar}^+}$$

Las expresiones utilizadas para calcular la incertidumbre de la sección eficaz de desorción, $u(\sigma)$, se resumen en la Tabla 7. 6. Realizando un promedio se obtiene una incertidumbre para la sección eficaz del 7.5 %.

Magnitud de entrada	Incertidumbre	Coefficiente de sensibilidad	Contribución a la incertidumbre total
Pendiente de la gráfica, m	$u(m)$	$\frac{eA}{I_{Ar}^+}$	$\frac{eA}{I_{Ar}^+}u(m)$
Área bombardeada de la muestra, A	$u(A)$	$\frac{me}{I_{Ar}^+}$	$\frac{me}{I_{Ar}^+}u(A)$
Corriente de iones incidente en la muestra, I_{Ar}^+	$u(I_{Ar}^+)$	$\frac{meA}{I_{Ar}^{+2}}$	$\frac{meA}{I_{Ar}^{+2}}u(I_{Ar}^+)$
<p>La incertidumbre de la magnitud de salida, en este caso, $u(\sigma)$, viene dada por la expresión:</p> $u(\sigma) = \sqrt{\left(\frac{eA}{I_{Ar}^+}u(m)\right)^2 + \left(\frac{me}{I_{Ar}^+}u(A)\right)^2 + \left(\frac{meA}{I_{Ar}^{+2}}u(I_{Ar}^+)\right)^2}$			

Tabla 7. 6 Resumen de las expresiones utilizadas para realizar el cálculo de la incertidumbre de la sección eficaz de desorción estimulada por iones.

7.6 Resumen de los cálculos

En este apartado se han estudiado la dispersión y fiabilidad de las medidas realizadas y la reproducibilidad de las medidas de eficiencia de desorción inducida por iones de argón incidentes en las muestras a 3 keV. Para los diferentes materiales estudiados: aluminio, cobre OFHC y cobre OFHC electro depositado en acero inoxidable, se estudian 4 muestras en condiciones como recibido o ‘as received’. Esta dispersión se considera la máxima que puede obtenerse en muestras diferentes del mismo material y estudiados en las mismas condiciones de preparación de la superficie, según el material y los resultados obtenidos varían entre una desviación estándar máxima del 30% para el cobre electro depositado y mínima del 15 % para el aluminio. Para estimar la dispersión mínima en las medidas realizadas después de los tratamientos térmicos, se determina la desviación estándar de 2 muestras de cobre OFHC después de hornear a 200°C durante 24 horas. En este caso la desviación estándar es del 7% para dosis de iones incidente menores de $3 \cdot 10^{14}$ iones/cm². Es evidente que la reproducibilidad es mayor cuando la preparación de la muestra consiste en ‘limpiar’ la superficie de todos los contaminantes procedentes de la exposición a la atmósfera y de los procedimientos de fabricación y limpieza de las muestras. Es importante tener en cuenta que estos materiales técnicos pueden presentar características diferentes incluso en dos puntos diferentes de la misma muestra.

En las siguiente tablas se resumen los resultados obtenidos como incertidumbres absolutas y relativas para las magnitudes de salida.

Gas, M	$S_{QMS}(M), \text{mbar}^{-1}$	$u(S_{QMS}(M))$
Ar	251	5
N ₂	345	2
C ₂ H ₂	564	2
C ₂ H ₆	458	7
C ₃ H ₈	349.07	1.14
CO	199.5	0.7
CO ₂	179.2	0.7
CH ₄	321	2
H ₂ O	124	2
H ₂	1072	8

Tabla 7. 7 Sensibilidad del QMS para cada gas estudiado y su incertidumbre

	$K_{m/q}(M)$	$u(K_{m/q}(M))$
$K_{43}(C_3H_8)$	24,2	0,04
$K_{44}(C_3H_8)$	29,4	0,2
$K_{40}(C_3H_8)$	2,48	0,02
$K_{30}(C_3H_8)$	2,12	0,01
$K_{28}(C_3H_8)$	63,09	0,05
$K_{26}(C_3H_8)$	9,16	0,02
$K_{15}(C_3H_8)$	5,72	0,02
$K_{30}(C_2H_6)$	24,5	0,5
$K_{26}(C_2H_6)$	23,0	0,1
$K_{15}(C_2H_6)$	4,43	0,07
$K_{28}(CO_2)$	10,85	0,05

Tabla 7. 8 Fragmentación e incertidumbre del QMS utilizados en determinar las presiones parciales de los gases estudiados.

Magnitud de salida	Incertidumbre (%)
Presión total medida por el manómetro Bayard-Alpert	6
Velocidad de bombeo	8
Eficiencia de desorción estimulada por iones	10
Dosis de iones incidentes acumulada	7
Sección eficaz de desorción	8
$I_{29}^+(C_3H_8)$	0,5
$I_{40}^+(Ar)$	0,5
$I_{44}^+(CO_2)$	0,5
$I_{15}^+(CH_4)$	0,6
$I_{28}^+(C_2H_6)$	0,6
$I_{26}^+(C_2H_2)$	0,7
$I_{28}^+(CO)$	0,9

Tabla 7. 9 Resumen de incertidumbres relativas

8. CARACTERIZACIÓN DE SUPERFICIES

Para la caracterización de las superficies de los materiales estudiados se han utilizado las técnicas XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), también conocida como ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) y SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy). En los siguientes apartados se describe brevemente la base de estas técnicas de análisis y los resultados obtenidos. Los resultados de esta caracterización de la superficie se realizan en función de la dosis de iones incidentes. Este análisis es muy importante en la presente tesis para conocer el estado de la superficie cuando se realizan los experimentos de desorción estimulada por iones.

Se ha estudiado la composición de la superficie de los materiales investigados: cobre OFHC, cobre electro depositado y aluminio, en estados “*as received*” y después de un horneado de 24 horas a 200°C. Las muestras han sido limpiadas y preparadas por el mismo procedimiento que lo han sido las muestras utilizadas para las medidas de desorción.

Como se ha mencionado, el estudio de las superficies se realiza en función de la dosis de iones incidentes y para realizar el bombardeo de las muestras se utilizan iones de argón con una energía incidente de 3 keV. La superficie de la muestra bombardeada es de aproximadamente $6 \times 9 \text{ mm}^2 = 54 \text{ mm}^2$ según se ha medido por la señal visible después de realizar el “sputtering”. Esto es así tanto para las medidas realizadas mediante la técnica XPS como SIMS.

Para todas las muestras investigadas, las medidas XPS se realizan cuando la dosis de iones incidentes en la muestra tiene los siguiente valores:

- 1- Dosis “0”
- 2- Dosis 1.1×10^{12} iones/cm² (10 nA x 10s)
- 3- Dosis 1.1×10^{13} iones/cm² (+10 nA x 90s)
- 4- Dosis 1.1×10^{14} iones/cm² (+50 nA x 180s)
- 5- Dosis 5.8×10^{14} iones/cm² (+250 nA x 200s)

Las dosis de iones incidentes cuando se realizan las medidas mediante la técnica SIMS corresponden a los siguientes valores:

- Dosis “0”, entonces se realiza el espectro de iones positivos, **SIMS-1-s(p)**, que supone un bombardeo de **6 nA x 0.4 min**; (produciendo una dosis total de **$1.6 \cdot 10^{12}$ iones/cm²**)
- + el espectro de iones negativos **SIMS-1-s(n)** que produce un bombardeo de 6 nAx0.4 min; (junto a la dosis anterior, la dosis total es de **$3.2 \cdot 10^{12}$ iones /cm²**) y así sucesivamente:
- + SIMS-2-s(p), 15 nAx0.4 min; ($7.3 \cdot 10^{12}$ iones /cm²)
- + SIMS-2-s(n), 15 nAx0.4 min; ($1.1 \cdot 10^{13}$ iones /cm²)
- + un bombardeo iónico de 15 nAx60 s; ($2.1 \cdot 10^{13}$ iones /cm²)
- + SIMS-3-s(p), 15 nAx0.4 min; ($2.5 \cdot 10^{13}$ iones /cm²)
- + SIMS-3-s(n), 15 nAx0.4 min; ($2.9 \cdot 10^{13}$ iones /cm²)
- + bombardeo iónico de 50 nAx180 s; ($1.3 \cdot 10^{14}$ iones /cm²)
- + SIMS-4-s(p), 50 nAx0.4 min; ($1.4 \cdot 10^{14}$ iones /cm²)
- + SIMS-4-s(n), 50 nAx0.4 min; ($1.5 \cdot 10^{14}$ iones /cm²)
- + bombardeo iónico de 250 nAx180 s; ($6.7 \cdot 10^{14}$ iones /cm²)
- + SIMS-5-s(p), 50 nAx0.4 min; ($6.8 \cdot 10^{14}$ iones /cm²)
- + SIMS-5-s(n), 50 nAx0.4 min; ($6.9 \cdot 10^{14}$ iones /cm²)

En las medidas realizadas los resultados de los espectros SIMS negativos parecen ser más sensibles a los daños de la superficie que los positivos y son los mostrados en este trabajo.

8.1 Técnicas utilizadas: XPS y SIMS

El origen de la espectroscopia de fotoelectrones se encuentra en el descubrimiento de Hertz en 1887 del efecto fotoeléctrico, aunque fue en 1905 cuando Einstein explicó este efecto por primera vez. La técnica XPS fue desarrollada en los años 60 por Siegbahn. El primer instrumento comercial aparece en 1969-1970, y en 1972, gracias a los trabajos de Seah, la técnica XPS fue reconocida como una técnica de caracterización de superficies.

Las espectroscopias de electrones analizan los electrones que son emitidos de un material para su análisis cualitativo o semi-cuantitativo. El análisis de superficies mediante XPS se realiza irradiando una muestra, en condiciones de ultra-alto vacío, con rayos X blandos mono energéticos. Las energías de los fotones comúnmente utilizadas son $\text{AlK}\alpha$, $h\nu=1486.6$ eV o $\text{MgK}\alpha$, $h\nu=1253.6$ eV. Se analiza la energía de electrones emitidos después de la reorganización de los niveles electrónicos. La energía cinética de los electrones detectados, KE , viene dada por:

$$KE = h\nu - BE - \phi_s$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente, BE es la energía de enlace del orbital atómico desde el cual se origina el electrón y ϕ_s es la función de trabajo del espectrómetro. Así se obtiene un espectro con una serie de picos a una energía de enlace característica de cada elemento. La composición de los materiales en la superficie se determina utilizando el área de los picos (corregidas con los factores de sensibilidad adecuados). Se detectan todos los elementos excepto el H y He (por su sección transversal demasiado pequeña). El principal interés del XPS es la determinación de los estados químicos de los elementos de la superficie. Por ejemplo, en los sólidos, la oxidación se traduce en un incremento de la energía de enlace y un cambio en la forma del pico.

Esta técnica de análisis es sensible a la superficie y típicamente proporciona información de 1-5 nm de profundidad, correspondientes a 4-20 mono-capas atómicas o moleculares, según el recorrido libre medio de los electrones. El área analizada varía entre 5-500 μm con un límite en la sensibilidad de 0.1-1 % de una mono-capa, correspondiente a 10^{12} - 10^{13} átomos/ cm^2 o 10^{-15} - 10^{-16} g dentro del volumen analizado.

En un instrumento SIMS un haz de iones primarios se dirige hacia el área de la muestra que se desea analizar. La emisión de iones secundarios de la superficie de un sólido en el que interaccionan iones de varios keV de energía proporciona información acerca de la composición molecular, isotópica y elemental de las capas atómicas más superficiales. Esta es la base de la técnica SIMS. Debido a su naturaleza se trata de una técnica destructiva (pulverización o ‘sputtering’ del material). Durante la medida la muestra es erosionada lentamente y esto permite medir perfiles de profundidad y realizar medidas tridimensionales.

En este trabajo se ha utilizado esta técnica de manera cualitativa en la caracterización de la composición molecular de la superficie. La dosis de iones primarios se mantiene por debajo de 1.10^{12} iones/cm². Como ya se ha comentado en apartados anteriores, uno de los fenómenos más notables que tiene lugar cuando un haz de iones interacciona con un material es la emisión de partículas eléctricamente neutras y también de especies cargadas positiva y negativamente. Las partículas cargadas con una determinada polaridad (iones secundarios) se pueden extraer del área pulverizada con la ayuda de campos eléctricos entre la muestra y unas lentes de extracción. Este haz de iones secundarios se conduce entonces a un espectrómetro de masas, en el que son seleccionados según su masa y energía y finalmente detectados. La técnica SIMS puede ser utilizada prácticamente para todos los elementos de la tabla periódica, incluyendo el hidrógeno.

8.2 Cobre OFHC

En el caso del cobre OFHC ‘as received’ la caracterización de la superficie se realizó en dos muestras diferentes denominadas: muestra 1 y muestra 2. Para esta última las medidas de caracterización se realizaron poco después de la limpieza del material, mientras que la muestra 1 estuvo almacenada durante unas semanas a presión y temperatura ambiente, antes de realizar su caracterización.

8.2.1 Resultados obtenidos por XPS y SIMS

(1) Medidas realizadas mediante la técnica XPS

Los resultados XPS obtenidos para la muestra 1 se presentan en la figura 8.1 y en la Tabla 8. 1. Las primeras modificaciones observadas en la muestra 1 mediante esta técnica se detectan para una dosis de aproximadamente 1.10^{13} iones/cm². El elemento más afectado por la interacción de los iones es el carbono, C, y en consecuencia el cobre OFHC, Cu, que incrementa cuando la contaminación en la superficie disminuye. Para realizar una mejor evaluación del comportamiento del C y oxígeno, O, es necesario considerar las verdaderas intensidades (áreas) mejor que las concentraciones relativas. Para comparar las áreas se asume que la intensidad de la fuente de fotones es constante y que el posicionamiento de la fuente de rayos X es la misma después de cada ciclo de “sputtering” o pulverización de la superficie, de manera que la muestra siempre es irradiada con el mismo flujo de fotones. A partir de

experimentos previos se conoce que esto es cierto con una incertidumbre del orden del 5 %. Los resultados de comparación de las áreas se muestran en la Figura 8. 2.

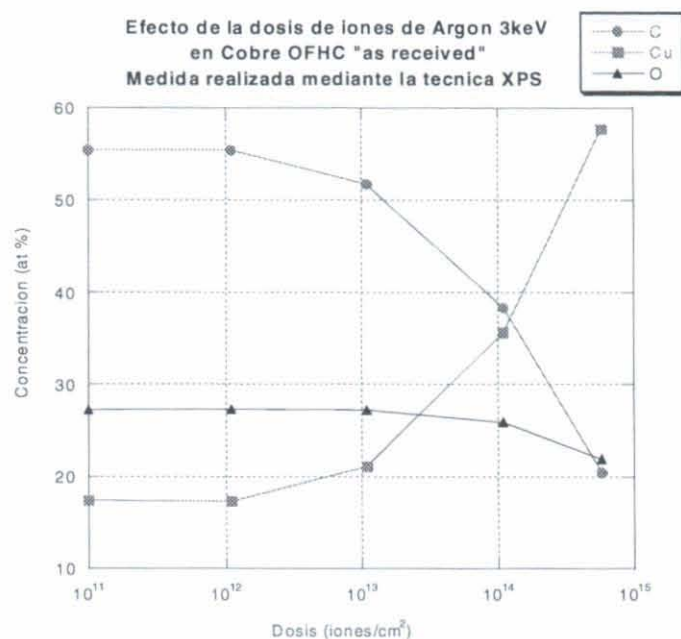


Figura 8. 1 Medida mediante la técnica XPS, de las concentraciones de C, Cu y O en la superficie de la muestra 1 de cobre OFHC ‘as received’ en función de la dosis aplicada. Los puntos en la dosis más baja ($1 \cdot 10^{11}$ iones/cm²) en la representación logarítmica corresponden a la medida antes de realizar algún “sputtering” es decir a dosis “0”.

Dosis (iones/cm²)	C (%)	Cu (%)	O (%)
0	55.4	17.4	27.2
$1,1 \cdot 10^{12}$	55.4	17.3	27.3
$1,1 \cdot 10^{13}$	51.7	21.1	27.2
$1,1 \cdot 10^{14}$	38.4	35.7	25.9
$5,8 \cdot 10^{14}$	20.4	57.7	21.9

Tabla 8. 1 Resultados en los cambios de la composición superficial del cobre “as received”, muestra 1 durante la interacción de iones de argón a 3 keV. edida realizada mediante XPS.

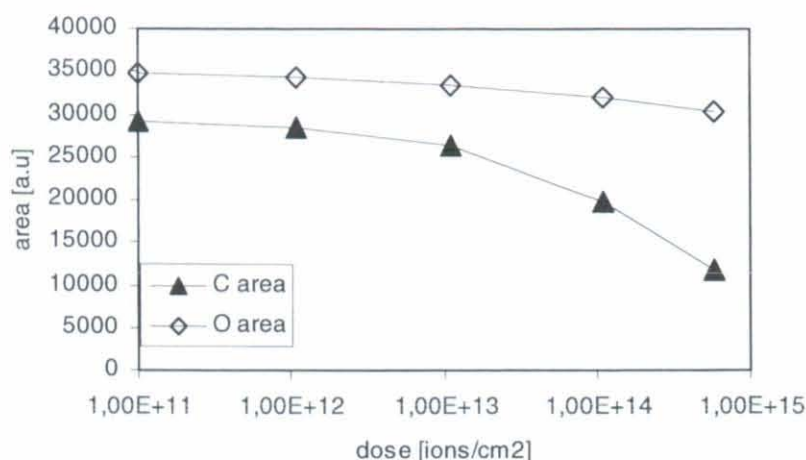


Figura 8. 2 Evolución de las áreas de C1s y O1s en función de la dosis de iones de argón a 3 keV para la muestra 1 de cobre ‘as received’. Los puntos a la dosis 1e11 en la escala logarítmica corresponden realmente a la dosis “0”.

El comportamiento de las áreas confirma básicamente el de las concentraciones relativas. El hecho de que los cambios de O sean menores se asocia al hecho de que la contaminación eliminada en la capa superior aumenta la señal de oxígeno proveniente del óxido de cobre Cu_2O , que compensa casi completamente la capa de contaminación que contiene adsorbatos con O. El hecho de que algo de O se ha eliminado es obvio por el cambio en la forma de la línea de O1s en función de la dosis. Los componentes de alta energía de enlace relacionados con el OH y C=O, carbonatos o C-OH decrecen y la componente del óxido relacionada con 530.6 eV domina.

Para la muestra 1 el mismo tipo de experimento se ha realizado para iones de argón incidentes a 2 keV. El área bombardeada es también $6 \times 9 = 54 \text{ mm}^2$, como se midió a partir de la señal visible en la muestra, con la secuencia de medidas:

- 1- Dosis “0”- Medida XPS 1
- 2- Bombardeo 10 nA x 10 s – Medida XPS 2
- 3- Bombardeo 15 nA x 60 s – Medida XPS 3
- 4- Bombardeo 50 nA x 180 s – Medida XPS 4
- 5- Bombardeo 250 nA x 180 s – Medida XPS 5

Estos estudios muestran resultados coincidentes con los observados empleando iones de argón a 3 keV, por lo que no se muestran aquí.

Para la muestra 2 los resultados se muestran en las Figura 8. 4. Las modificaciones de la composición de la superficie se detectan a dosis por debajo de 10^{13} iones/cm². En la muestra 1 las modificaciones se detectan alrededor de la dosis de 10^{13} iones/cm², pero en ese caso la muestra exhibe una concentración de carbón de 55 % en lugar de 29 % como es el caso de la muestra 2. La sensibilidad más alta a la dosis puede ser debida a una menor contaminación que hace que la composición superficial cambie para cada medida de XPS.

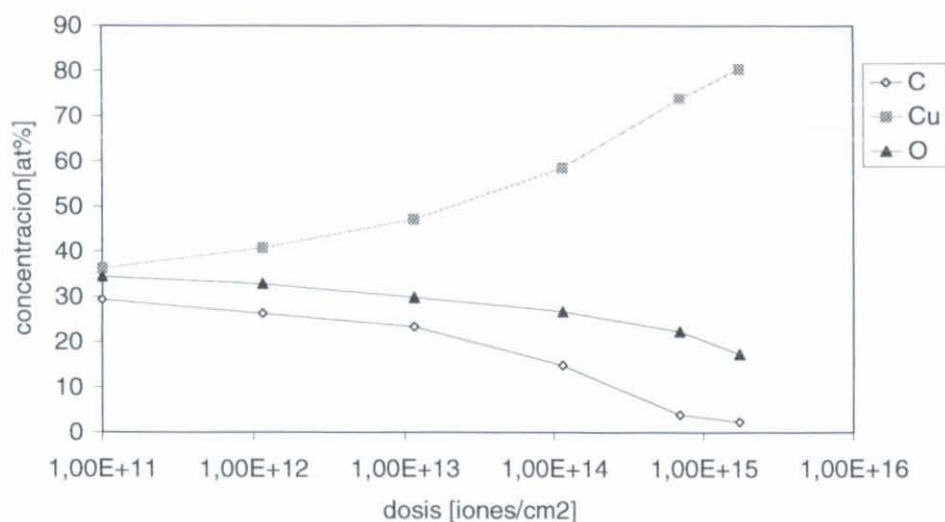


Figura 8. 3 Efecto de la dosis de iones de argón a 3keV de energía incidente en la composición superficial del cobre OFHC ‘as received’ muestra 2.. Medidas realizadas mediante la técnica de XPS. Los puntos en la dosis más baja (1.10^{11} iones/cm²) en la representación logarítmica corresponden a la medida antes de realizar algún “sputtering”, es decir, a dosis “0”.

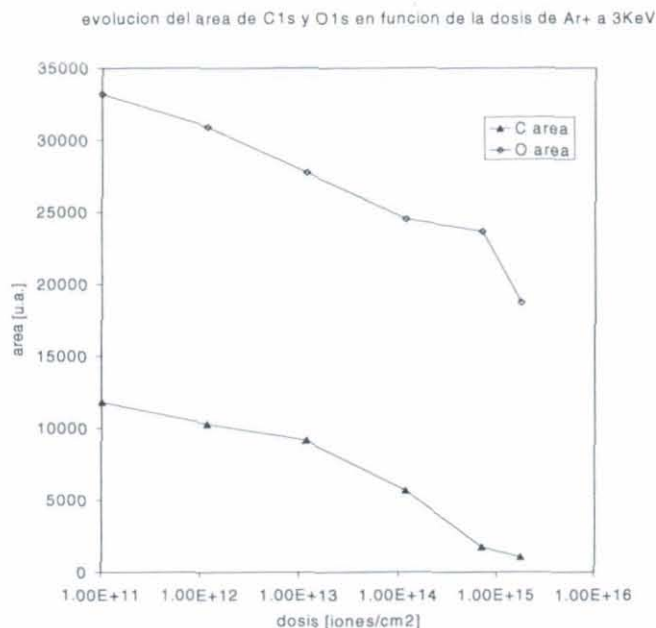


Figura 8. 4 Evolución de las áreas de C1s y O1s en función de la dosis de iones de argón a 3 keV con la muestra 2 de cobre OFHC ‘as received’. Los puntos a la dosis 1.10^{11} iones/cm² en la escala logarítmica corresponden realmente a la dosis “0”.

(2) Medidas realizadas mediante la técnica SIMS

La medida se ha realizado en el mismo área, lo cual significa que no se pueden descartar efectos del borde en el cráter producido por el ‘sputtering’ o pulverización. Por esta razón el daño causado por el haz en la superficie aparecerá subestimado en el espectro.

Para la muestra 1 los resultados se presentan en la Figura 8. 5. A partir de la intensidad relativa de los diferentes picos observados en el espectro es obvio que una dosis de $2 \cdot 10^{13}$ iones/cm² es suficiente para modificar la superficie. Por ejemplo se puede considerar la relación de intensidades entre el C1 y el O, OH y O, masa 26 y masa 25 (fragmentos de hidrocarburos), masa 13 (=CH) y O. Las especies químicas pertenecientes a los picos de masa 42, 60, 62, 63, 76 no se han identificado. Los picos 79 y 81 podrían estar asociados al CuO, pese a que, el pico 81 es un poco más débil.

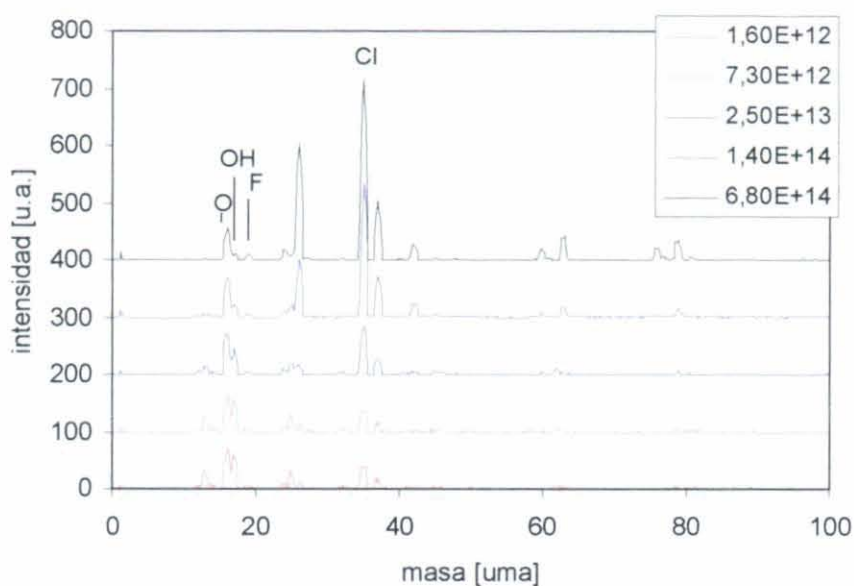


Figura 8. 5 Espectros SIMS negativos en función de la dosis de iones de argón a 3 keV incidentes para la muestra 1 de cobre OFHC as received. Los espectros están normalizados para obtener la misma altura del pico de O (masa 16)

Para la muestra 2 el resultado se presenta en la Figura 8. 6. El efecto observado en los espectros SIMS en función de la dosis es consistente con los resultados de la caracterización mediante XPS y se observan algunas modificaciones en los picos de hidrocarburos en las región del 12-14 y 24-26 a dosis alrededor de 10^{13} iones/cm².

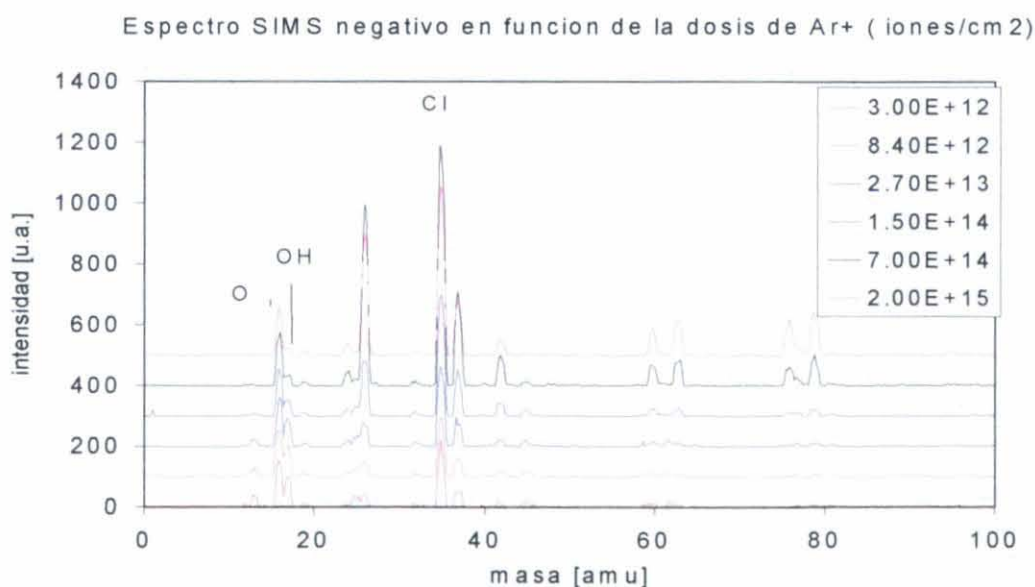


Figura 8. 6 Espectros SIMS negativos en función de la dosis de iones de argón a 3 keV incidentes para la muestra 2 de cobre OFHC as received. Los espectros están normalizados para obtener la misma altura del pico de O (masa 16)

8.2.2 Influencia del tratamiento térmico en la composición superficial del cobre OFHC después de horneo a 200°C durante 24 horas

Para la caracterización de las muestras después del horneo se ha utilizado únicamente la técnica XPS. Los resultados presentados en este caso corresponden a la muestra 2 de cobre OFHC ‘as received’ y se presentan en la figuras 8.7 y 8.8. Prácticamente desde el principio la muestra se encuentra en estado casi metálico, con una cantidad baja de carbón y oxígeno. El efecto del bombardeo con iones es visible en la disminución de las áreas de C1s y O1s para dosis más altas que 10^{13} iones/cm².

Efecto del 'sputtering' con iones de argón a 3KeV

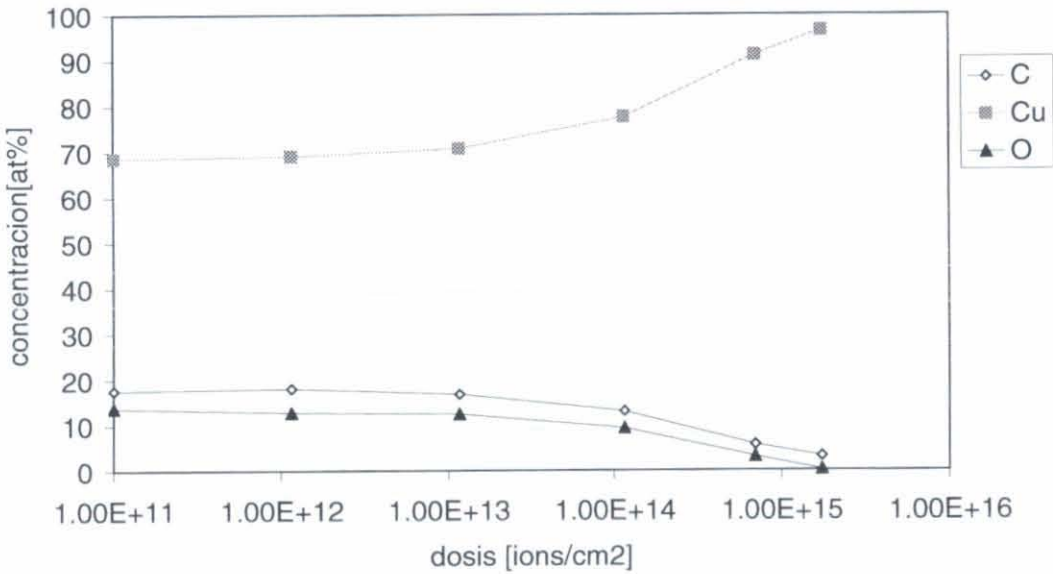


Figura 8.7 Efecto de la dosis de iones de argón a 3keV de energía incidente en la composición superficial del cobre OFHC después del horneo a 200° durante 24 horas para la muestra 2. Medidas realizadas mediante la técnica de XPS. Los puntos en la dosis más baja (1.10^{11} iones/cm²) en la representación logarítmica corresponden a la medida antes de realizar algún “sputtering” es decir a dosis “0”.

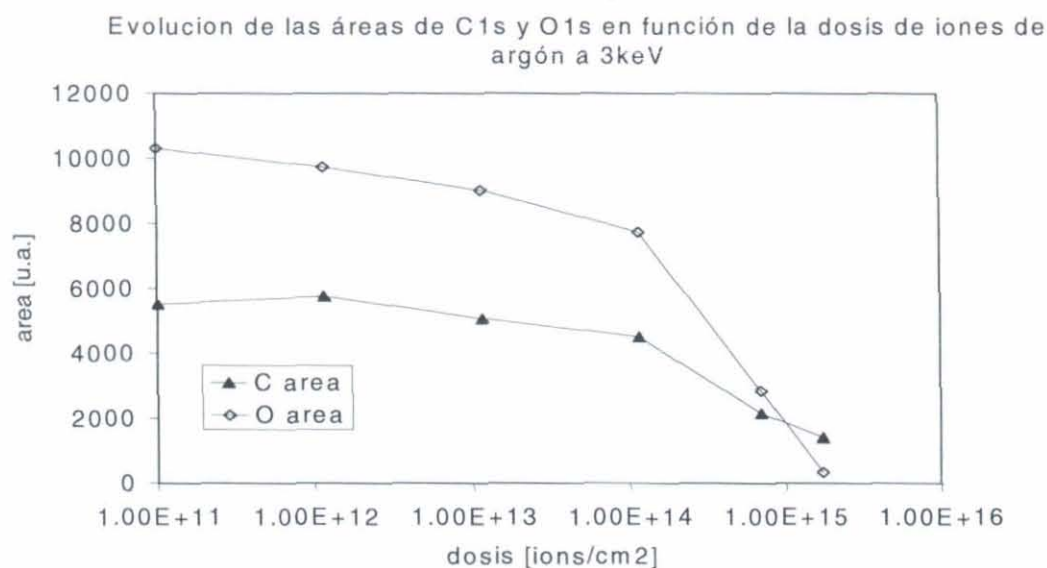


Figura 8.8 Evolución de las áreas de C1s y O1s en función de la dosis de iones de argón a 3 keV para la muestra 2 después del tratamiento térmico a 200°C durante 24 horas. Los puntos a la dosis 1e11 en la escala logarítmica corresponden realmente a la dosis "0".

8.3 Cobre electro depositado sobre acero inoxidable

8.3.1 Resultados obtenidos por XPS y SIMS

(1) Medidas realizadas mediante la técnica XPS

Los resultados de los cambios en la concentración de la superficie en función de la dosis de iones de argón incidentes a 3 keV están resumidos en la Figura 8. 9.

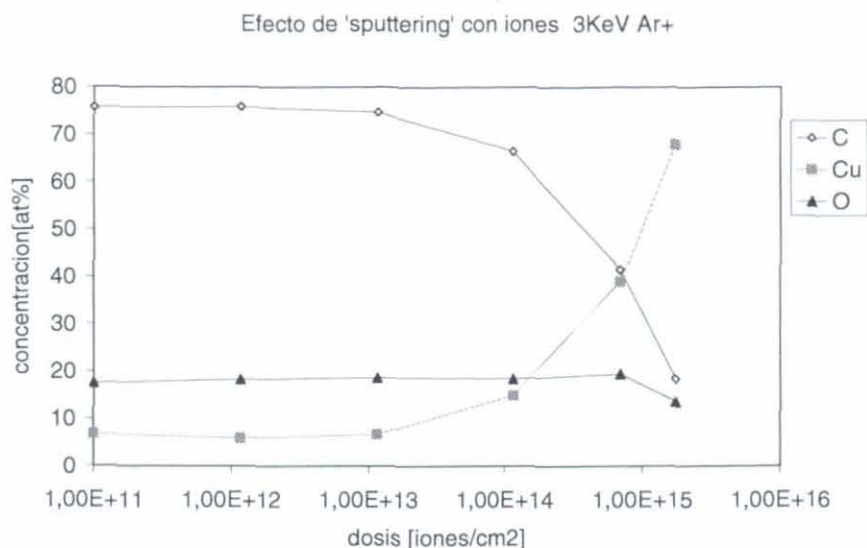


Figura 8. 9 Efecto de la dosis de iones de argón a 3keV de energía incidente en la composición superficial del cobre electro depositado 'as received'. Medidas realizadas mediante la técnica de XPS. Los puntos en la dosis más baja (1.10^{11} iones/cm²) en la representación logarítmica corresponden a la medida antes de realizar alguna pulverización, es decir, a dosis "0".

Inicialmente la superficie se encuentra más contaminada que la superficie de cobre OFHC 'as received'. Esto puede ser debido al hecho de que estas muestras fueron almacenadas en aire por un largo periodo de tiempo antes de ser caracterizadas. Mediante la técnica XPS se detectan modificaciones en la superficie a partir de 10^{13} iones/cm². Comparando con el cobre OFHC 'as received' el efecto de la dosis en el cobre electro depositado es menos sensible, probablemente por la rugosidad de este material, que hace el 'sputtering' menos efectivo debido a los efectos de sombras. El elemento más afectado por los iones de argón es el carbono, C, con el consiguiente incremento del cobre Cu cuando la capa de contaminación superficial disminuye. La misma observación se puede hacer a partir de la Figura 8. 10 donde se muestra la comparación de áreas, mostrando que la cantidad de oxígeno O medido en la superficie permanece constante. Dos efectos se muestran en competición en el comportamiento de la señal de O. El área del O1s debería disminuir si algo de oxígeno está presente en la capa más alta de contaminación, pero la contribución del oxígeno en el Cu₂O debe incrementarse a causa de la atenuación de la contaminación del carbono. Ambos efectos parecen compensarse y la cantidad de oxígeno permanece constante hasta dosis altas, cuando la capa de óxido comienza a desaparecer. También se ha observado O en la capa de contaminación más alta según muestra el cambio de forma de la línea O1s en función de la dosis. Los componentes de alta energía del O1s relacionados con OH y C=O, carbonatos o C-OH decrece y los componentes relacionados con el óxido a 530.6 eV dominan a grandes dosis.

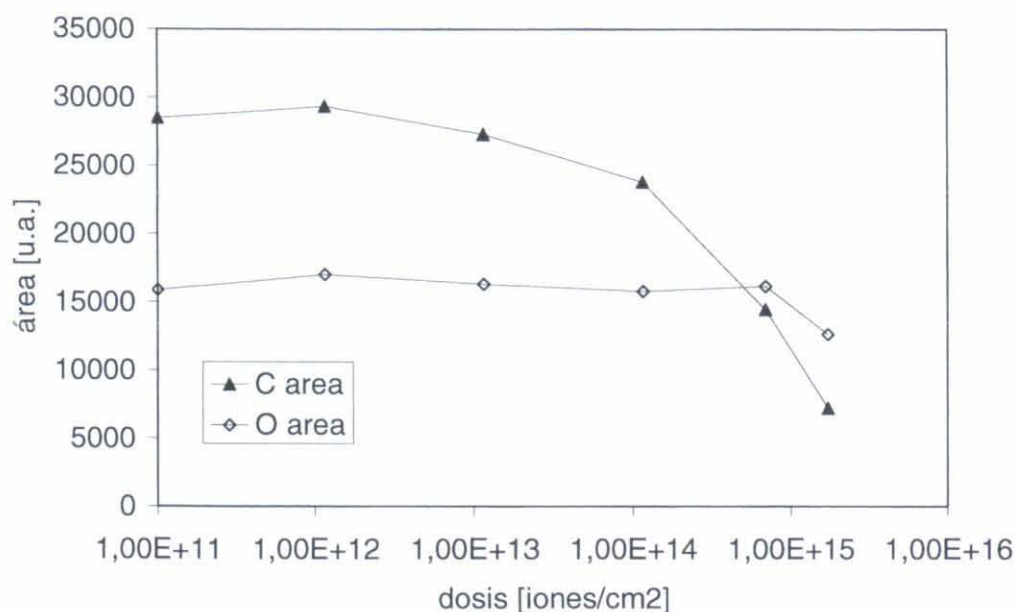


Figura 8. 10 Evolución de las áreas de C1s y O1s en función de la dosis de iones de argón a 3 keV para el cobre electro depositado as received. Los puntos a la dosis 1.10^{11} iones/cm² en la escala logarítmica corresponden realmente a la dosis "0".

(2) Medidas realizadas mediante la técnica SIMS

La medida se ha realizado en todo el área pulverizada, lo cual significa que no se pueden descartar efectos del borde en el cráter producido por el 'sputtering'. Por esta razón el daño causado por el haz en la superficie aparecerá subestimado en el espectro.

Los resultados para los espectros SIMS negativos normalizados a la misma intensidad de oxígeno (16 uma) se muestran en la Figura 8. 11 Los iones presentes en los espectros negativos están mas claramente relacionados con los hidrocarburos (masas 13, 25, 26) y óxido o hidróxido.

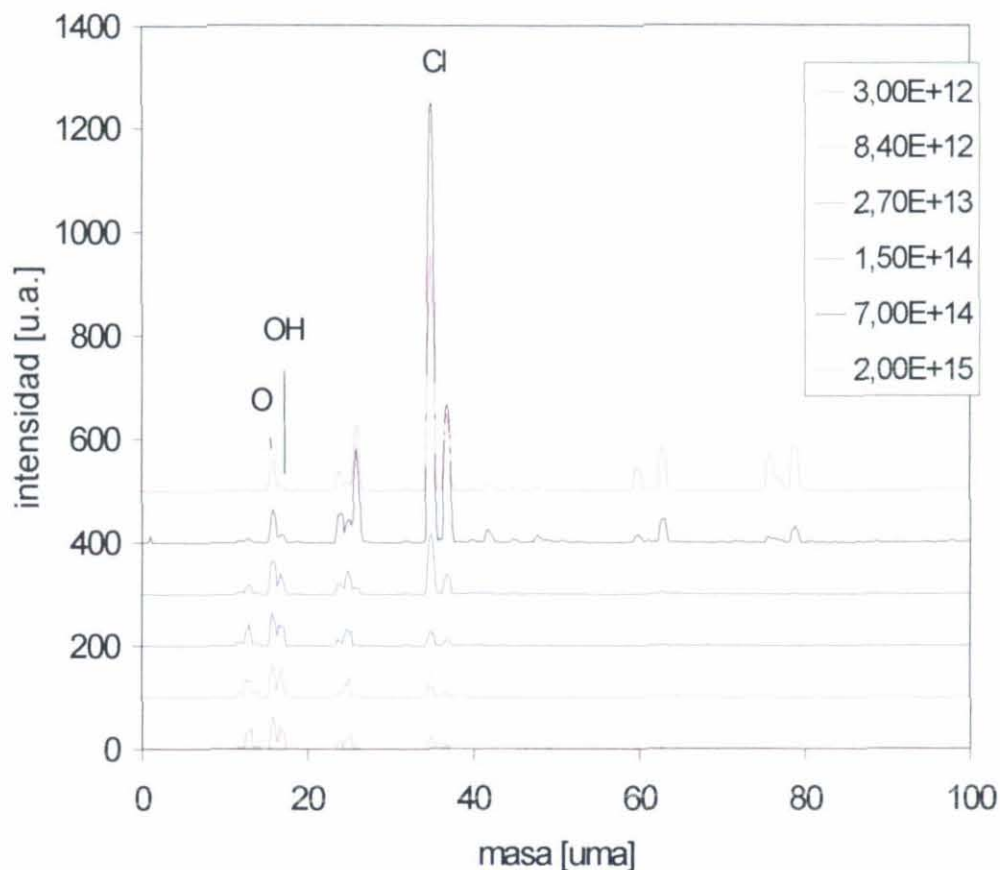


Figura 8. 11 Espectros SIMS negativos en función de la dosis de iones de argón a 3 keV incidentes. Cobre electro depositado 'as received'. Los espectros están normalizados para obtener la misma altura del pico de O (masa 16)

A partir de la intensidad relativa de varios picos del espectro se observa que una dosis entre $2 \cdot 10^{13}$ y $1 \cdot 10^{14}$ iones/cm² es suficiente para modificar la superficie. Como ejemplos pueden considerarse las relaciones entre la masa 26 y 25 (fragmentos de hidrocarburos) o la masa 13(=CH) y O y entre OH y O. También la relación entre Cl y O se modifica. Otros picos son detectados especialmente a altas dosis para las masas 42 (?), 60(SiO_2 ?), 63 (Cu- queda excluido puesto que la masa 65 no se observa), 76 (SiO_3 ?), 77 (?), 79 (PO_3 ?) y las especies químicas correspondientes no pueden ser exactamente identificadas. Estos picos de impurezas aparecían también en el caso del cobre OFHC 'as received'. En el espectro SIMS positivo no se identifican contaminantes en particular; la contribución del Cu crece en función de la dosis y se detecta algo de Cr a altas dosis de iones.

8.3.2 Influencia del tratamiento térmico en la composición superficial del cobre electro depositado sobre acero inoxidable después de hornear 24 horas a 200°C en ultra-alto vacío

La principal diferencia respecto a la muestra ‘as received’ o como recibida es la reducida cantidad de contaminantes y óxido. La cantidad de carbono por debajo del 20%, según la Figura 8. 12, comparada con más del 75% en la muestra ‘as received’, muestra que parte de los adsorbatos que proceden de la exposición al aire son desorbidos. También el óxido es probablemente reducido: esto es visible por la baja relación O/Cu, que indica una baja cantidad de oxígeno y también por la forma de la línea Auger $\text{CuL}_{23}\text{M}_{45}\text{M}_{45}$, que no se muestra aquí, y es típica del Cu metálico. La capa de óxido que permanece sobre la superficie es por lo tanto muy fina. Comparando la concentración inicial de carbono y oxígeno con el cobre OFHC después de seguir el mismo ciclo de horneado, se observa que este último presenta una superficie más limpia, probablemente por las diferencias en el tiempo de almacenamiento y en la rugosidad.

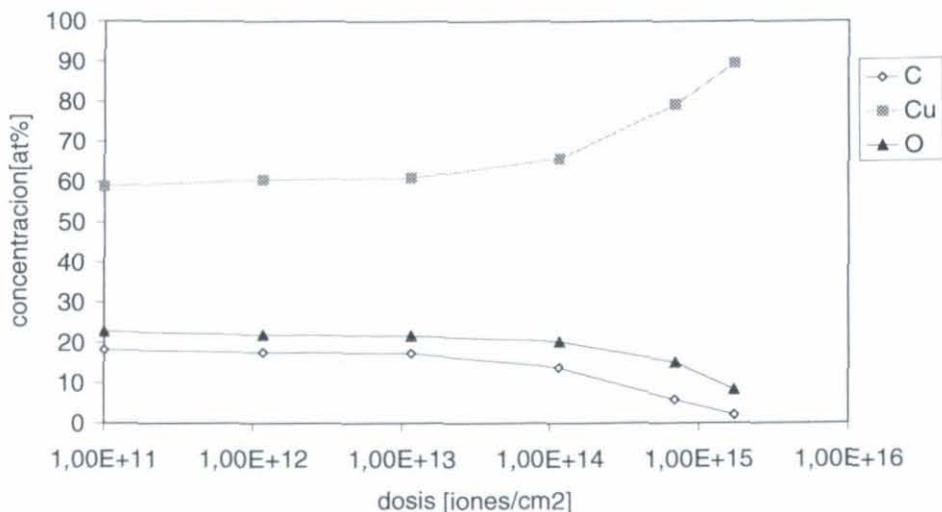


Figura 8. 12 Efecto de la dosis de iones de argón a 3keV de energía incidente en la composición superficial del cobre electro depositado después de horneado durante 24 horas a 200°C. Medidas realizadas mediante la técnica de XPS. Los puntos en la dosis más baja (1.10^{11} iones/cm²) en la representación logarítmica corresponden a la medida antes de realizar algún “sputtering” es decir a dosis “0”.

Las modificaciones causadas por la dosis de iones incidentes son más evidentes que en la muestra ‘as received’ y pueden detectarse desde 10^{13} iones/cm² en las concentraciones de carbono y cobre. La concentración de oxígeno y el área del O 1s (Figura 8. 13) empiezan a decrecer a 10^{14} iones/cm², mucho antes que en la muestra ‘as received’. Esto se puede esperar

porque la capa de contaminación y de óxido son más finas. A pesar de la capa más fina de óxido el área del O 1s es mayor que en la muestra 'as received' pues no hay atenuación debida a la capa adsorbida de contaminantes. El área del C 1s es en correspondencia más baja.

El comportamiento del cobre electro depositado y del cobre OFHC después del horneado es similar excepto por el hecho de que el área del O1s alcanza un valor más bajo a dosis altas en el caso del cobre OFHC. En conformidad con la concentración del cobre que alcanza el 100% en el caso del cobre OFHC y el 90% en el caso del cobre electro depositado. Esto es probablemente debido a los efectos de sombras de la rugosidad del cobre electro depositado.

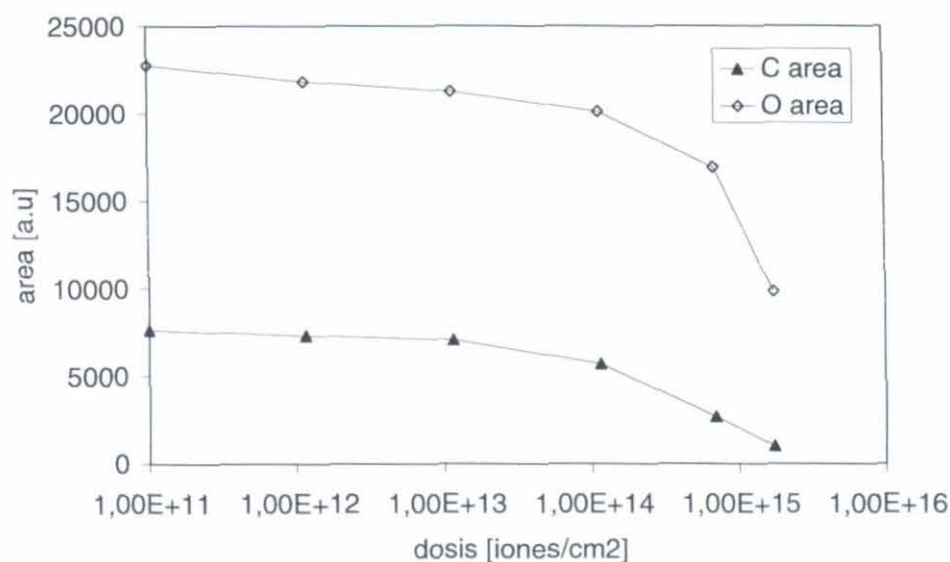


Figura 8. 13 Evolución de las áreas de C1s y O1s en función de la dosis de iones de argón a 3 keV. Cobre electro depositado después del tratamiento a 200°C. Los puntos a la dosis 1.10^{11} iones/cm² en la escala logarítmica corresponden realmente a la dosis "0".

8.4 Aluminio

8.4.1 Resultados obtenidos por XPS y SIMS

(1) Medidas realizadas mediante la técnica XPS

La influencia de la dosis de iones de argón incidentes a una energía de 3 keV en aluminio ‘as received’ se muestra en las Figura 8.14 y Figura 8.15. La cantidad de carbono decrece a dosis de 10^{13} iones/cm² y la cantidad de aluminio aumenta. El oxígeno comienza a aumentar a la misma dosis. En contraste con el comportamiento del oxígeno para el Cu, en el caso del aluminio, la señal de oxígeno aumenta continuamente en función de la dosis. Esto puede ser debido a una diferente distribución de oxígeno, que se encuentra más en la capa de óxido y menos en la capa de contaminación o bien a una diferencia en el espesor del óxido. Si el espesor del óxido es menor que la profundidad de la medida, la limpieza de la contaminación adsorbida no producirá un fuerte incremento de la señal de óxido, como correspondería al caso del cobre. Un espesor de la capa de óxido mayor que la profundidad de la medida producirá una fuerte señal de oxígeno después de eliminar la contaminación de hidrocarburos adsorbida, pues la cantidad total de oxígeno dentro de la profundidad de la medida será mayor. Sin embargo esta explicación sólo puede ser tomada como una tentativa.

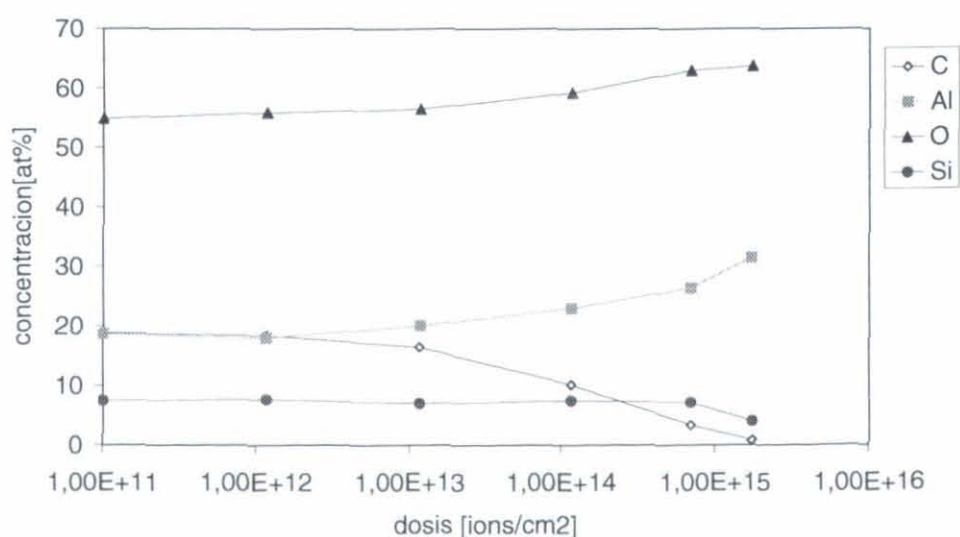


Figura 8.14 Efecto de la dosis de iones de argón a 3keV de energía incidente en la composición superficial del aluminio ‘as received’. Medidas realizadas mediante la técnica de XPS. Los puntos en la dosis más baja (1.10^{11} iones/cm²) en la representación logarítmica corresponden a la medida antes de realizar algún “sputtering”, es decir, a dosis “0”.

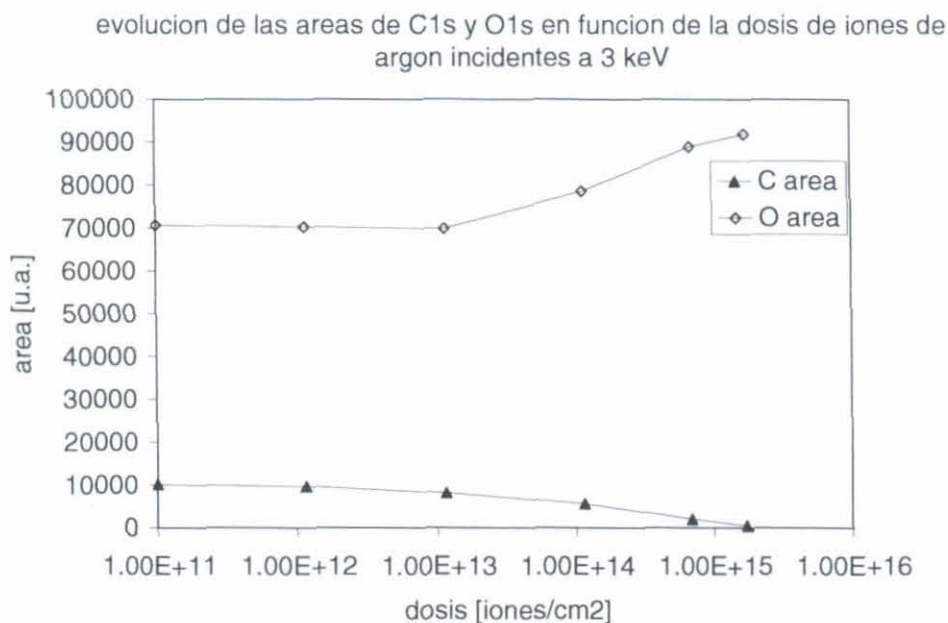


Figura 8.15 Evolución de las áreas de C1s y O1s en función de la dosis de iones de argón a 3 keV. Aluminio ‘as received’. Los puntos a la dosis 1.10^{11} iones/cm² en la escala logarítmica corresponden realmente a la dosis “0”.

La presencia de algo de Si en la superficie de la muestra es probablemente debida a silicatos provenientes del baño de limpieza, los cuales no pueden ser eliminados con el enjuague. Otra explicación podría ser la presencia de impurezas en el sólido, pero en este caso una segregación en la superficie de Si o una eliminación preferencial de Al por el baño de limpieza debe ser asumida pues la pureza nominal de la muestra es 99.5%. El hecho de que el Si aumente con la dosis de iones es compatible con ambos modelos.

(2) Medidas realizadas mediante la técnica SIMS

El efecto de la dosis de iones de argón a 3 keV incidentes en aluminio ‘as received’ según los espectros SIMS negativos se muestra en la Figura 8.16. El efecto en la relación OH/O (picos a 17 uma y 16 uma respectivamente) es visible desde dosis muy bajas y a 10^{13} iones/cm² los picos de hidrocarburos alrededor de 26 uma son también modificados. No se encuentran impurezas particulares en comparación con las muestras de cobre. Los picos a 60 y 76 uma que aparecen a dosis altas se adscriben a SiO₂ y SiO₃. En contraste con el Cu no se detectan picos a 42, 63 y 79 uma.

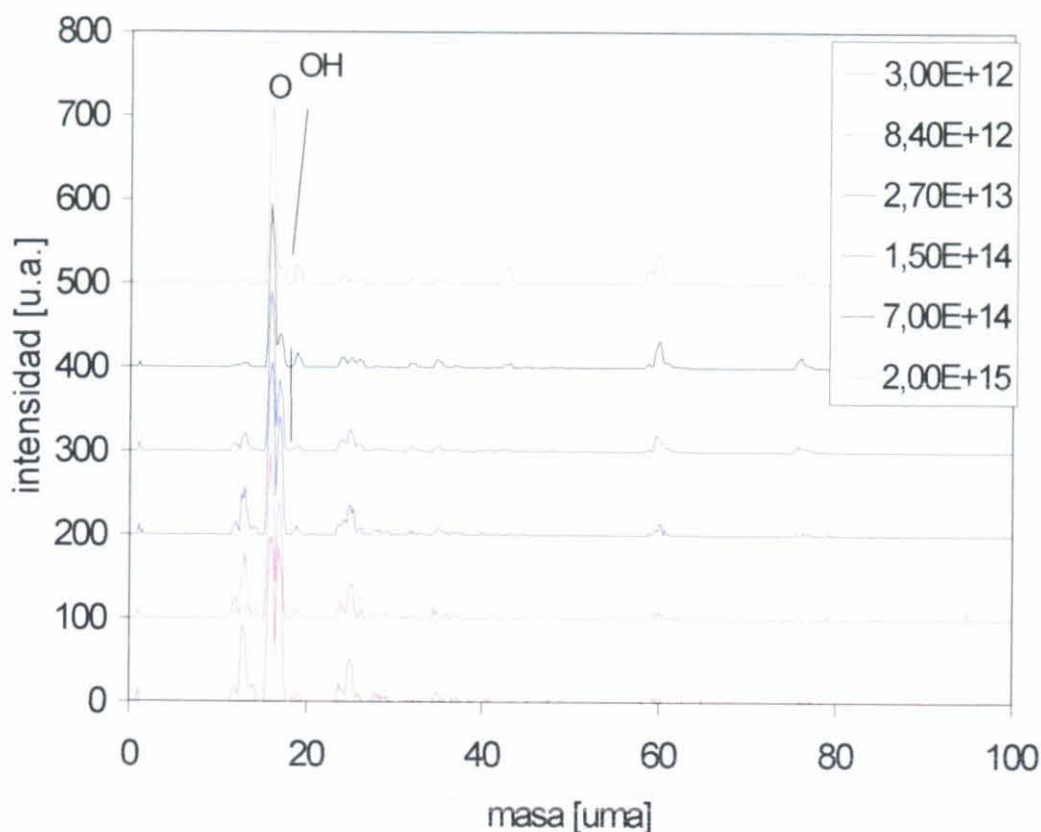


Figura 8.16 Espectros SIMS negativos en función de la dosis de iones de argón a 3 keV incidentes. Aluminio 'as received'. Los espectros están normalizados para obtener la misma altura del pico de O (masa 16)

8.4.2 Influencia del tratamiento térmico en la composición superficial del aluminio después de horneado a 200°C durante 24 horas

El efecto más remarcable después del horneado es la disminución de carbono en la superficie (6% en lugar de 19% antes del horneado). El óxido no muestra ninguna traza de reducción, como se esperaba por la alta entalpía de formación del óxido de aluminio. El efecto de la dosis de iones de argón incidentes a 3 keV se muestra en las Figura 8.17 y Figura 8.18. La disminución de la concentración de C ocurre a dosis más altas (10^{14} iones/cm²) que para la muestra 'as received'. Un ligero incremento de la concentración de oxígeno es probablemente debida a la disminución de C y la ausencia de más contaminación de O embutida en la capa de hidrocarburos, como en el caso de la muestra 'as received'. El Si decrece a dosis altas. Esto se adscribe ya sea a una pulverización preferencial de Si comparada con el Al o al hecho de que el Si está presente en la capa más alta de la superficie. Debido a que la muestra es

nominalmente 99.5% pura y se detecta la misma cantidad antes y después del horneado, esta contribución no puede ser representativa del sólido y por lo tanto el Si debe estar presente en la capa superficial, ya sea que el Si es depositado como silicatos del agente de limpieza o debido a una segregación superficial. El argumento de que el horneado a 200°C no cambia la concentración de Si en la superficie no es suficiente para excluir la segregación, pues esta puede ocurrir sólo a altas temperaturas o en ausencia de óxido.

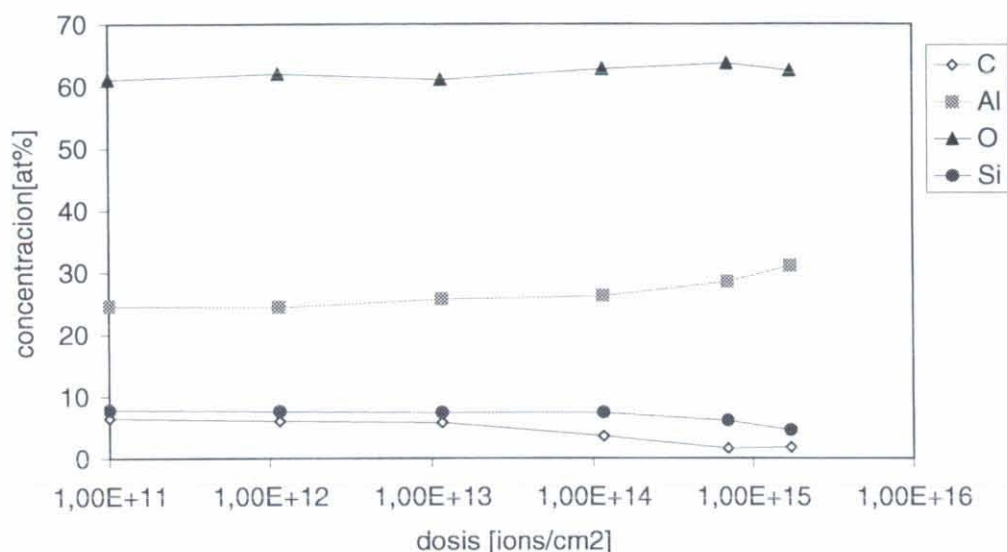


Figura 8.17 Efecto de la dosis de iones de argón a 3keV de energía incidente en la composición superficial del aluminio después de hornear durante 24 horas a 200°C. Medidas realizadas mediante la técnica de XPS. Los puntos en la dosis más baja (1.10^{11} iones/cm²) en la representación logarítmica corresponden a la medida antes de realizar algún “sputtering” es decir a dosis “0”.

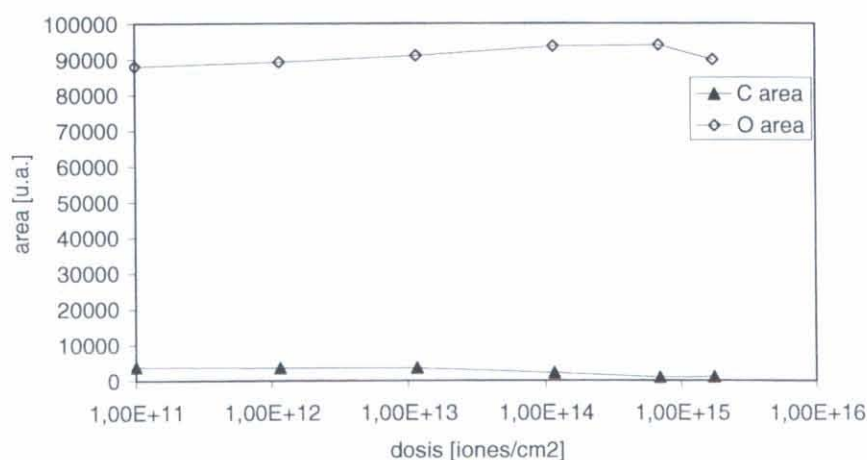


Figura 8.18 Evolución de las áreas de C1s y O1s en función de la dosis de iones de argón a 3 keV del aluminio después de hornear durante 24 horas a 200°C. Los puntos a la dosis $1e11$ en la escala logarítmica corresponden realmente a la dosis “0”.

9. EFICIENCIAS DE DESORCIÓN PARA CADA MATERIAL

En este apartado se comparan las diferentes eficiencias de desorción estimulada por iones de los principales gases desorbidos en cada material estudiadas en función de la dosis de iones incidentes. Los resultados se presentan en escala semilogarítmica para facilitar su observación en las gráficas. Los gases detectados son: H_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_6 , C_3H_8 y Ar . El valor de la eficiencia de desorción de cada gas depende del material y del tratamiento térmico. Antes de realizar los experimentos de desorción las muestras están expuestas durante 24 horas al vacío residual de la cámara de análisis. Utilizando el QMS y según el procedimiento explicado en el apartado 11 para el cálculo de presiones parciales, hemos calculado la composición del vacío residual previo a los experimentos; los resultados se muestran en la Figura 9. 1. En esta figura se presenta la composición del vacío residual: antes de realizar 4 experimentos diferentes en condiciones as-received y después de realizar los tratamientos térmicos del sistema durante 24 horas a 80, 120, 150 y 200°C. En el estado as-received más del 90 % del gas residual es H_2O , siguiendo en importancia el H_2 , CO_2 y CO . El resto de gases no contribuye prácticamente a su composición. Después de los tratamientos térmicos del sistema se observa la disminución del H_2O según aumenta la temperatura del tratamiento y en la misma relación el aumento del H_2 , CO y CO_2 .

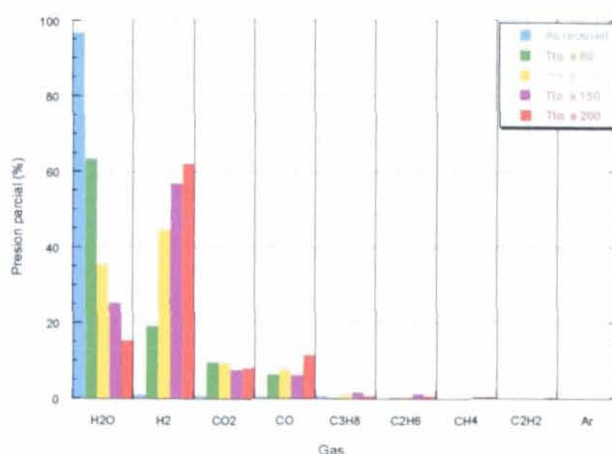


Figura 9. 1 Composición del vacío residual en la cámara de análisis antes de realizar los experimentos de desorción en muestras as-received y después de realizar el tratamiento térmico durante 24 horas a 80, 120, 150 y 200°C.

9.1 Cobre OFHC

9.1.1 Cobre OFHC como recibido o 'as received'

En la Figura 9.2 se presentan los resultados de la eficiencia de desorción para los diferentes gases desorbidos en 4 muestras de cobre OFHC en estado como recibido o 'as received'. Como se puede observar la eficiencia de desorción del H₂O predomina en comparación con el resto de los gases, el H₂, CO y CO₂ siguen al H₂O en orden de importancia y por último las eficiencias más pequeñas se encuentran para el C₂H₆, C₃H₈, C₂H₂ y CH₄. Sin embargo comparando las eficiencias de desorción del CO₂, CO y H₂, para dosis de iones más bajas que 1×10^{15} iones/cm², el CO₂ predomina sobre el CO y el H₂ en un factor 2 aproximadamente y para dosis más altas es el CO₂ el que tiene una eficiencia más baja que el CO y el H₂. Hay que observar también que las eficiencias de desorción tienden a un valor estable para dosis superiores a $4 \cdot 10^{15}$ iones/cm², excepto para el caso del CO₂ en que sigue disminuyendo. El mismo comportamiento se observa para el C₂H₆ en comparación con el C₃H₈, CH₄ y C₂H₂. Es interesante hacer notar que la eficiencia de desorción del Ar crece con la dosis como consecuencia de la implantación de los iones incidentes en el material estudiado.

Estas relaciones entre los gases desorbidos en función de la dosis observadas en las muestras de cobre OFHC 'as received' dan lugar a 3 grupos de gases que pueden ordenarse por su importancia en:

1-H₂O

2-CO₂, CO y H₂

3-CH₄, C₂H₂, C₃H₈ y C₂H₆

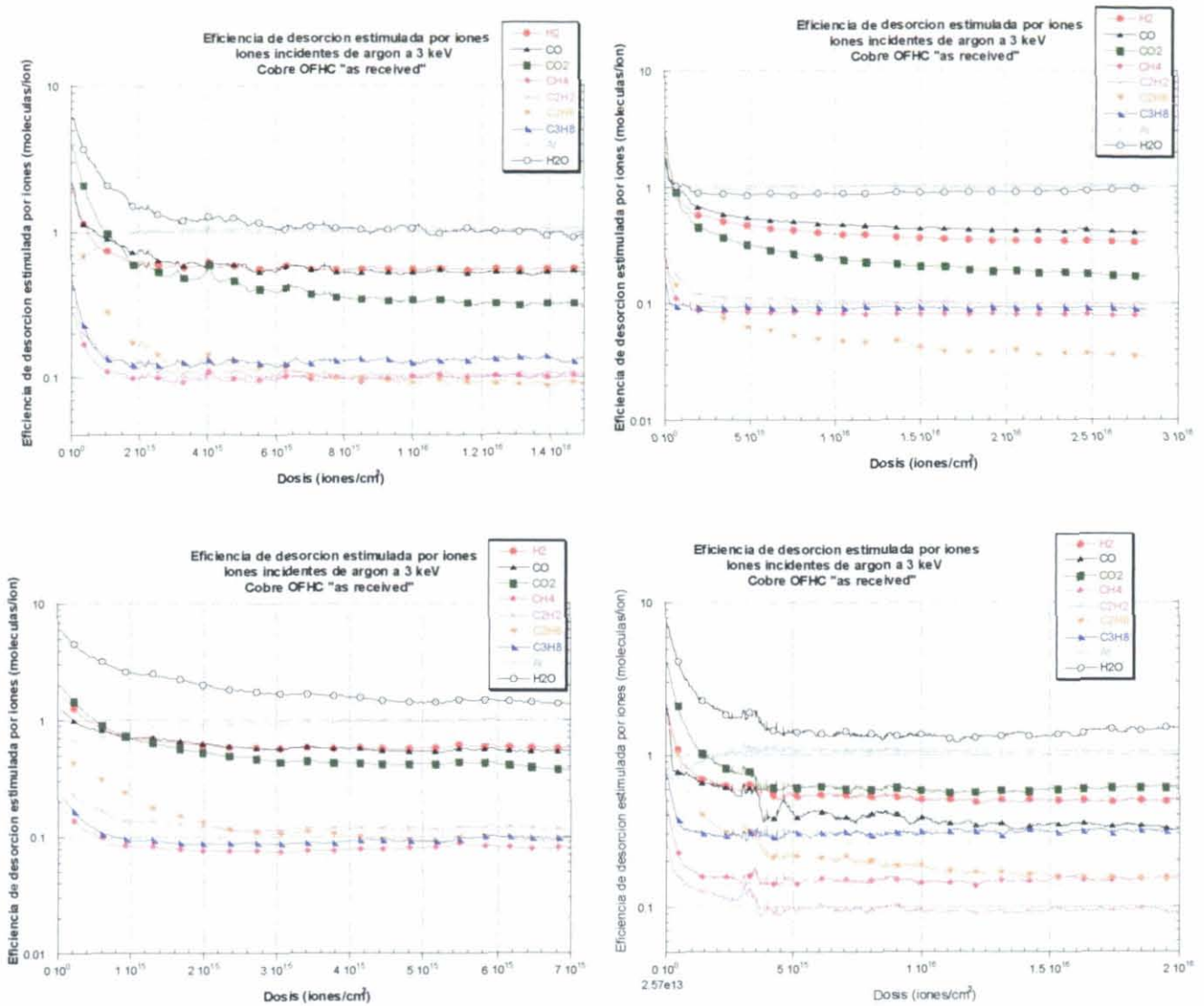


Figura 9.2 Resultados para varios gases de la eficiencia de desorción estimulada por iones de Argón a 3 keV en cobre OFHC como recibido o 'as received'

Estos resultados son coherentes con el estudio realizado por Erlandsson (Erlandsson) acerca de la influencia del oxígeno y del vapor de agua en la desorción inducida por iones en el caso del acero inoxidable. En este trabajo se observó el comportamiento de los coeficientes de desorción inducida por iones para el CO, CO₂, H₂ y CH₄ en el acero inoxidable después de exponer las superficies del sistema experimental a varios tipos diferentes de atmósferas, entre ellas: oxígeno, vapor de agua, nitrógeno y aire del laboratorio. Los resultados obtenidos llevan a la conclusión de que el comportamiento de los coeficientes de desorción inducida por iones de estos gases siguen el comportamiento general de la gasificación de un sistema de vacío. Es decir, en un sistema de ultra-alto vacío expuesto a la atmósfera y en el que no se ha efectuado ningún tratamiento térmico, el H₂O predomina en la composición del gas residual. Así pues en la eficiencia de desorción estimulada por iones de los materiales en estado as-received se espera que la eficiencia de desorción del H₂O supere a la de otros gases detectados.

9.1.2 Cobre OFHC después de los tratamientos térmicos

En la Figura 9. 3 se muestran los resultados de la eficiencia de desorción estimulada por iones en función de la dosis para cuatro muestras de cobre OFHC, cada una de ellas ha sido sometida a un tratamiento térmico in situ durante 24 horas, cada muestra a una temperatura diferente: (a) 80°C (b) 120°C (c) 150°C (d) 200°C.

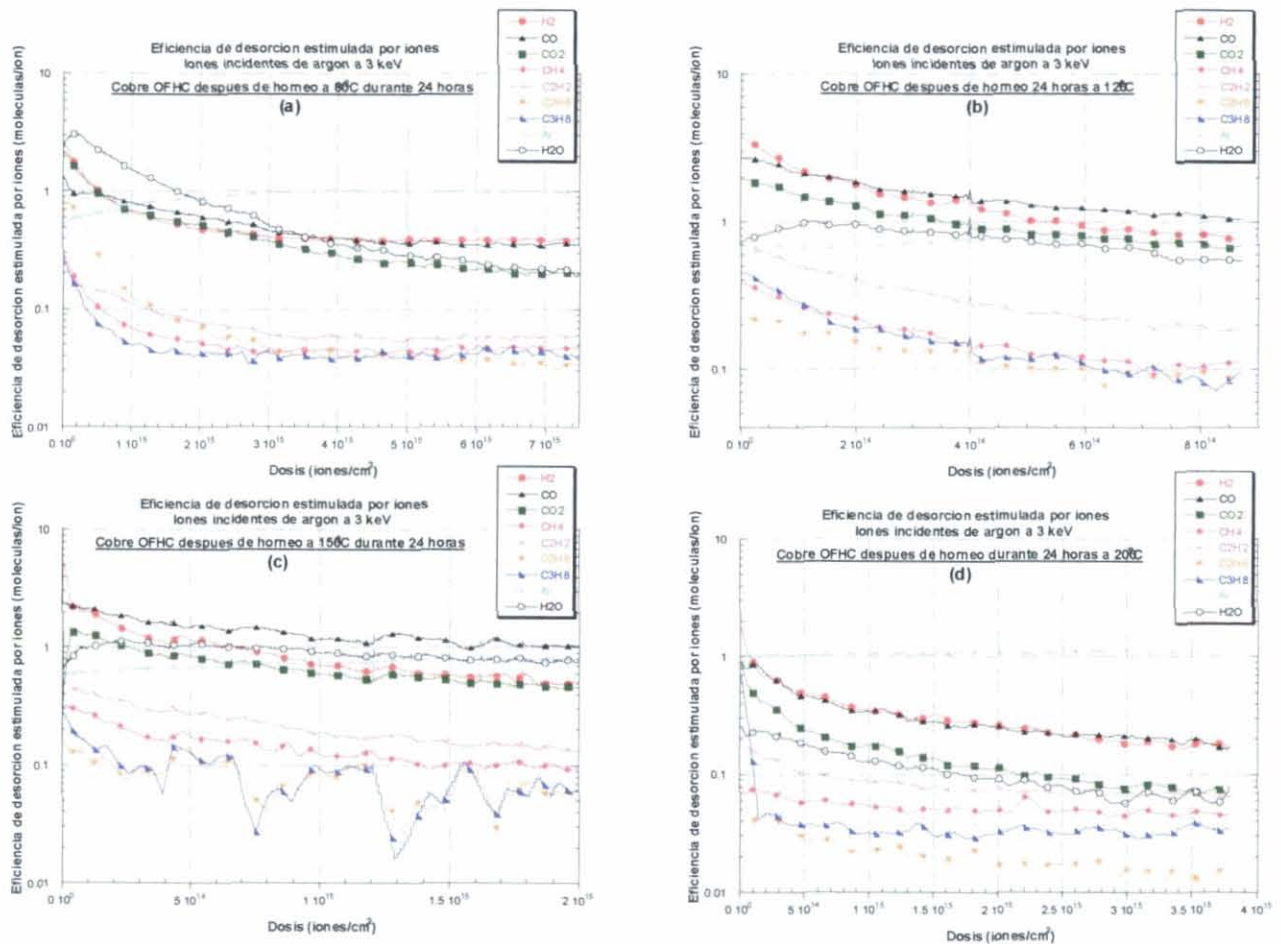


Figura 9. 3 Resultados para varios gases de la eficiencia de desorción estimulada por iones de Argón a 3 keV en función de la dosis de iones incidentes para cuatro muestras de cobre OFHC después de hornear durante 24 horas a temperaturas: (a) 80°C (b) 120°C (c) 150°C y (d) 200°C

(a) Los resultados después de hornear el cobre OFHC a 80°C durante 24 horas muestran en general que la relación entre los diferentes gases desorbidos sigue la misma tendencia que en las muestras en estado como recibido o 'as received'. Se observa la reducción de la eficiencia de desorción para el H₂O, debida al tratamiento térmico de la muestra, y a partir de dosis del orden de 3×10^{15} iones/cm² deja de ser el valor predominante y tiende a disminuir más rápidamente que los gases del grupo 2, i.e. H₂, CO y CO₂. El grupo de los C_xH_y sigue prácticamente la misma tendencia con una ligera disminución de la eficiencia relativa del C₃H₈ comparada con el resto de gases del mismo grupo.

(b) La primera observación es que en estos resultados la eficiencia del H₂O ya no es más grande que la eficiencia del H₂, CO y CO₂. Comparando la eficiencia de desorción del H₂O en esta muestra y en la muestra 'as received', se observa una disminución inicial de casi un factor 10, sin embargo la disminución de la eficiencia con la dosis es menos rápida que en el caso de la muestra después del horneado a 80°C y esto hace que se obtengan los valores más bajos en este caso, después del horneado a 80°C y después de una dosis de aproximadamente 3×10^{15} iones/cm². Aparte de la disminución de la eficiencia del H₂O, también el C₂H₆ experimenta una disminución de casi un factor 10. Para el resto de los gases la eficiencia es prácticamente la misma, incluso es algo mayor para las dosis iniciales en el caso del C₂H₂.

(c) En los resultados obtenidos después de hornear la muestra a 150°C durante 24 horas no se aprecia una diferencia importante en relación con los resultados obtenidos después del horneado a 120°C. El orden de los gases es el mismo y se pueden separar en dos grupos:

1-CO, H₂O, H₂ y CO₂

2-C₂H₂, CH₄, C₂H₆ y C₃H₈

Dentro del primer grupo es el CO quien predomina sobre los demás y en el segundo es el C₂H₂.

(d) Los resultados después de hornear el cobre OFHC a 200°C durante 24 horas muestran una mayor disminución en la eficiencia de desorción del H₂O y del H₂, y el gas con la eficiencia de desorción más alta es el CO.

En la Tabla 9.1 se resumen los comentarios realizados anteriormente a partir de la observación de los resultados obtenidos. Se han sombreado del mismo color las celdas donde aparecen los gases con una eficiencia de desorción del mismo orden aproximadamente. Se

puede observar que la eficiencia de desorción de cada gas se ve afectada de forma diferente por la dosis de iones. Esto se explica porque los gases con una disminución más rápida son los que se encuentran adsorbidos en la superficie procedentes del gas residual, mientras que otros, por ejemplo el C_2H_2 no se encuentra presente en el gas residual en una abundancia relativa a la eficiencia de desorción. Probablemente la interacción de iones de argón en el material induce la formación de las moléculas de C_2H_2 que son posteriormente desorbidas. Esto también explica que los tratamientos térmicos no sean eficaces en la disminución de la eficiencia de desorción de este gas, mientras que el horneado es eficaz en la disminución del H_2O y el CO_2 , que probablemente se encuentran adsorbidos en las capas más altas del material.

Cobre OFHC									
'As received'		Horneado a 80°C 24 horas		Horneado a 120°C 24 horas		Horneado a 150°C 24 horas		Horneado a 200°C 24 horas	
Dosis inicial	Dosis $\sim 3 \cdot 10^{15}$ iones/cm ²	Dosis inicial	Dosis $\sim 3 \cdot 10^{15}$ iones/cm ²	Dosis inicial	Dosis $\sim 2 \cdot 10^{14}$ iones/cm ²	Dosis inicial	Dosis $\sim 5 \cdot 10^{14}$ iones/cm ²	Dosis inicial	Dosis $\sim 2 \cdot 10^{14}$ iones/cm ²
H_2O	H_2O	H_2O	H_2	H_2	CO	H_2	CO	CO	CO
CO_2	CO	H_2	CO	CO	H_2	CO	H_2O	H_2	CO_2
CO	H_2	CO_2	$H_2O \downarrow$	CO_2	CO_2	CO_2	$H_2 \downarrow$	CO_2	H_2O
H_2	$CO_2 \downarrow$	CO	CO_2	H_2O	H_2O	H_2O	$CO_2 \downarrow$	C_2H_2	C_2H_2
C_2H_6	C_3H_8	C_2H_6	C_2H_2	C_2H_2	C_2H_2	C_2H_2	C_2H_2	H_2O	C_2H_6
C_3H_8	CH_4	C_2H_2	CH_4	C_3H_8	CH_4	CH_4	CH_4	C_2H_6	C_3H_8
CH_4	C_2H_2	CH_4	C_3H_8	CH_4	$C_3H_8 \downarrow$	C_3H_8	C_3H_8	CH_4	CH_4
C_2H_2	$C_2H_6 \downarrow$	C_3H_8	$C_2H_6 \downarrow$	C_2H_6	C_2H_6	C_2H_6	C_2H_6	C_3H_8	$H_2 \downarrow \downarrow$

Tabla 9.1 Importancia relativa de la eficiencia de desorción estimulada por iones de argón de 3 keV en cobre OFHC.

En la figura 9.4 se comparan las eficiencias de desorción medidas para el cobre OFHC. Para los resultados del material en condiciones como recibido o 'as received' se ha representado el resultado medio de las medidas en 4 muestras y la desviación estándar. Estas barras de error indican la dispersión entre diferentes muestras del mismo material 'as received' medido en las mismas condiciones. A partir de la figura se observa que entre los tratamientos térmicos a 80°C, 120°C y 150°C no existe una gran diferencia y que reducen la eficiencia de desorción del material en un factor de 1.5, mientras que el tratamiento a 200°C reduce la eficiencia de desorción en un factor 10.

La tendencia de disminución de la eficiencia en función de la dosis es la misma independientemente del tratamiento térmico. Esto explica por qué las medidas han sido realizadas a la misma temperatura y con el mismo tipo de iones, pues una vez realizado el ciclo térmico se espera el tiempo suficiente hasta alcanzar la temperatura ambiente y los iones de argón a 3 keV producirán la misma tasa de pulverización del material y por lo tanto la misma tasa de disminución de concentración de moléculas adsorbidas en la superficie.

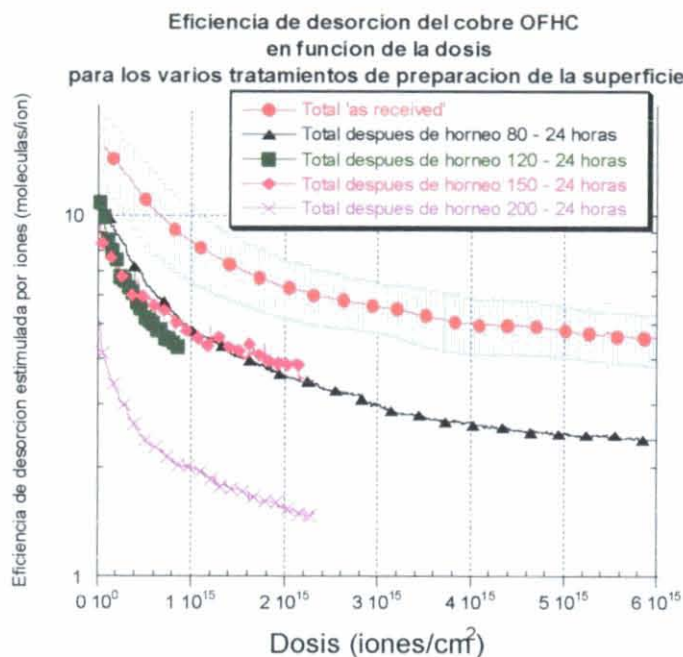


Figura 9.4 Comparación de la eficiencia de desorción estimulada por iones de argón de 3 keV para varias preparaciones de la superficies de cobre OFHC.

9.2 Aluminio

9.2.1 Aluminio 'as received'

En la figura 9.5 se presentan los resultados de desorción estimulada por iones de argón a 3 keV en función de la dosis, obtenidos para cuatro muestras de aluminio 'as received'. En todas las muestras se observa que a excepción del H_2O , todos los gases siguen la misma tendencia de disminución con la dosis de iones de argón incidentes. La eficiencia más grande es la del H_2 , y en orden decreciente el CO , CO_2 , C_2H_2 , CH_4 , C_2H_6 y C_3H_8 . Entre los gases C_xH_y no se guarda la misma relación en todas las medidas. En la primera muestra la eficiencia de desorción del H_2O decrece más rápidamente que el resto de gases pero no llega a ser menor que los gases C_xH_y . En la muestra 2 decrece rápidamente y se anula, es decir que la señal registrada en el espectrómetro para la masa 18, correspondiente al H_2O es menor que la señal residual registrada antes de la interacción de los iones con el material. En las muestras 3 y 4 el comportamiento es inicialmente como en la muestra 2, pero a partir de la dosis de $4 \sim 8 \times 10^{15}$ iones/cm² la señal del agua crece con la dosis de iones alcanzando valores de eficiencia de desorción mayores que los registrados para el H_2 . Este tipo de comportamiento sugiere que el H_2O inicialmente desorbido corresponde a las moléculas adsorbidas en las capas más altas del material, mientras que la segunda señal puede corresponder a: (1) las moléculas que pueden inducirse con el bombardeo de iones, (2) las que son reabsorbidas del gas residual del sistema, o (3) las que se encuentran en un segundo estado de absorción en el aluminio. La segunda opción parece ser la más aproximada puesto que en la composición del gas residual se encuentra presente el H_2O . La primera opción parece la menos probable, aunque algunos resultados de la literatura (Beavis 1973) demuestran la formación de agua a partir del oxígeno que se encuentra en la superficie, ya sea disuelto en el metal o formando óxidos de carbono, cuando el material se ha expuesto a atmósfera de hidrógeno. Sin embargo, en la caracterización de superficies presentada en esta tesis en la sección 10, para el caso del aluminio en estado 'as received' se observaba que la dosis de iones incidentes produce un aumento relativo de oxígeno en la superficie mientras que el carbono decrece. Este comportamiento se analiza a dosis de aproximadamente 1.10^{13} iones/cm² y la variación de eficiencia de desorción de H_2O hacia valores crecientes, según se observa en la Figura 9., se produce a valores más altos de dosis de iones incidentes. Por ello, y a partir de los resultados obtenidos después de diferentes tratamientos térmicos, se deduce que la opción (3) es la explicación más probable de este comportamiento del H_2O .

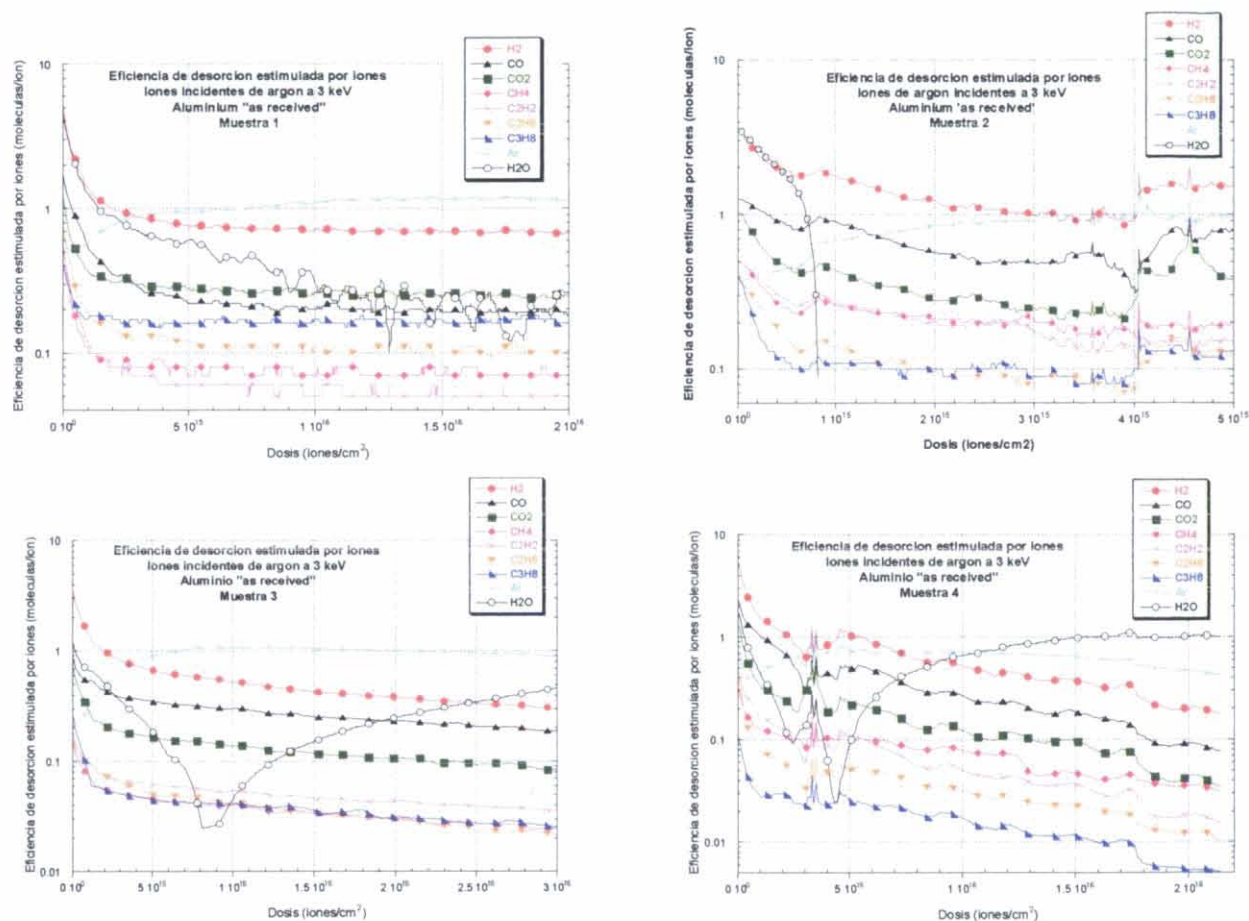


Figura 9.5 Resultados para varios gases de la eficiencia de desorción estimulada por iones de Argón a 3 keV en función de la dosis de iones acumulada en la muestra en Aluminio 'as received'

9.2.2 Aluminio después de los tratamientos térmicos

En la figura 9.6 se muestran los resultados de la eficiencia de desorción estimulada por iones en función de la dosis para cuatro muestras de aluminio, cada una de ellas sometida a un tratamiento térmico in situ durante 24 horas, a una temperatura diferente: (a) 80°C (b) 120°C (c) 150°C (d) 200°C.

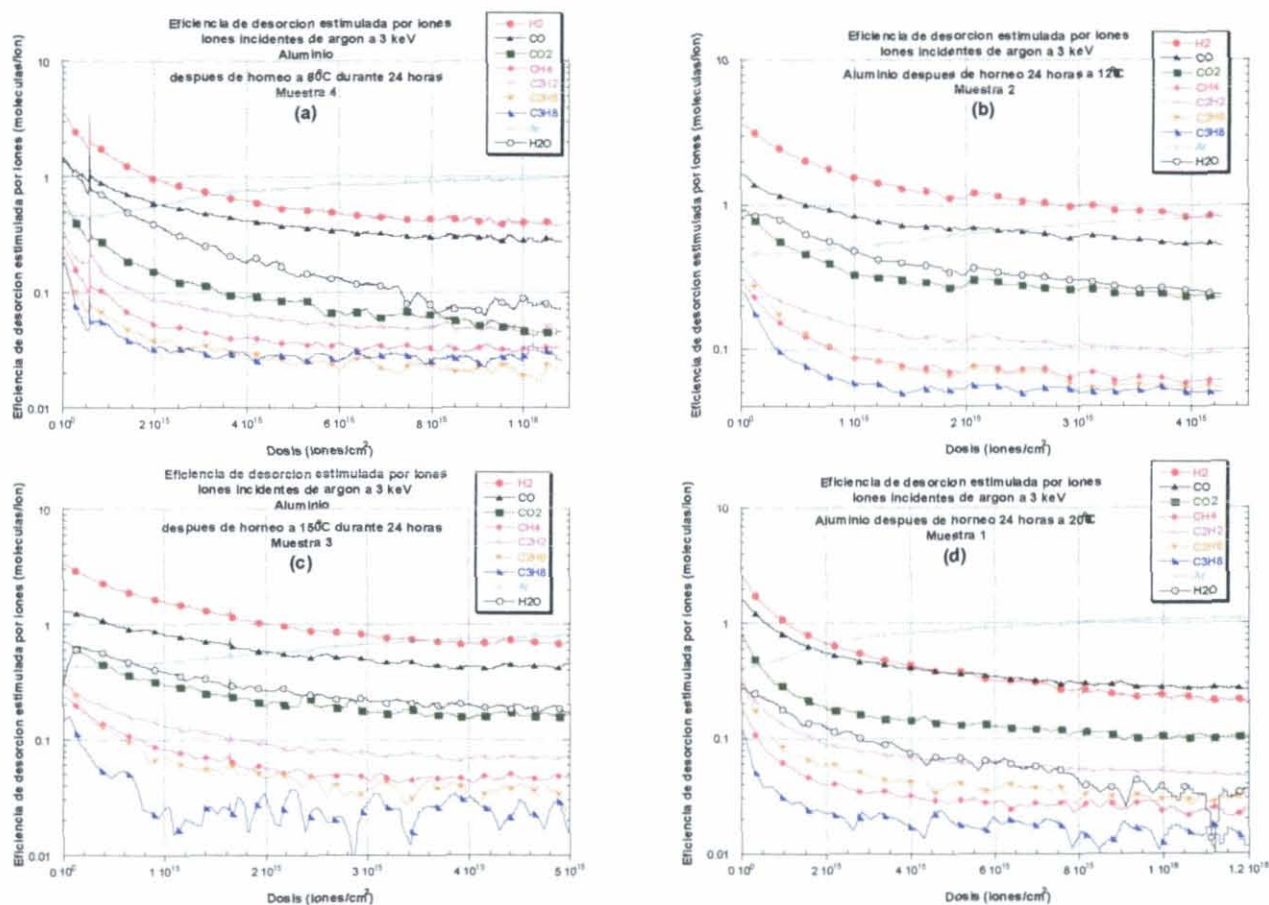


Figura 9.6 Resultados para varios gases de la eficiencia de desorción estimulada por iones de Argón a 3 keV en función de la dosis de iones incidentes para cuatro muestras de Aluminio después de hornear durante 24 horas a temperaturas: (a) 80°C (b) 120 °C (c) 150°C y (d) 200 °C

(a) Después de hornear el sistema a 80°C durante 24 horas, para las dosis iniciales los principales gases desorbidos son el H₂, CO y H₂O, les siguen el CO₂, C₂H₂, CH₄, C₂H₆ y C₃H₈. Este orden se mantiene para dosis mayores, pero la eficiencia del H₂O disminuye más rápidamente y se aproxima a los valores de eficiencia de desorción del CO₂. Entre el C₂H₆ y C₃H₈ hay un cambio de orden de importancia a dosis de aproximadamente 5×10^{15} iones/cm² pero los valores se mantienen en el mismo orden de magnitud.

(b) En los resultados obtenidos después del horneado a 120°C durante 24 horas se observa el mismo orden entre los gases desorbidos que en el caso del horneado a 80°C. La influencia de la dosis en la disminución de la eficiencia de desorción del H₂O en este caso es comparable a la de los demás gases.

(c) Los resultados obtenidos después del horneado a 150°C durante 24 horas son muy similares a los obtenidos después de hornear a 120°C, tanto en el orden relativo de los gases desorbidos como en la tendencia a la disminución de la eficiencia con la dosis. Se observa una ligera disminución en la eficiencia de desorción de todos los gases.

(d) Después del horneado a 200°C durante 24 horas, la diferencia que se observa respecto a los tratamientos térmicos a temperaturas inferiores es una eficiencia de desorción para el H₂O menor que para el CO₂. También la eficiencia del H₂ y CO son más similares entre sí y a partir de una dosis de $\sim 5 \cdot 10^{15}$ iones/cm² la eficiencia del CO predomina ligeramente sobre el H₂. Los gases C_xH_y siguen la misma tendencia que en el resto de las muestras, y a diferencia del horneado a 150°C la eficiencia de desorción del C₂H₆ es ligeramente superior a la del CH₄.

En la Tabla 9. 2 se resumen los resultados obtenidos según se han comentado en este apartado, en orden decreciente en cada columna.

Aluminio				
'As received'	Horneo a 80°C 24 horas	Horneo a 120°C 24 horas	Horneo a 150°C 24 horas	Horneo a 200°C 24 horas
H ₂	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂
H ₂ O	CO	CO	CO	CO
CO	↓H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	CO ₂
CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂	↓H ₂ O
C ₂ H ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₂
C ₂ H ₆	CH ₄	CH ₄	CH ₄	C ₂ H ₆
CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₆	C ₂ H ₆	CH ₄
C ₃ H ₈	C ₃ H ₈	C ₃ H ₈	C ₃ H ₈	↓C ₃ H ₈

Tabla 9. 2 Importancia relativa de la eficiencia de desorción estimulada por iones de argón de 3 keV en aluminio. El símbolo ↓ indica que la eficiencia decrecimiento más importante respecto a la columna anterior

La eficiencia de desorción del H₂O disminuye con el aumento de la temperatura del tratamiento térmico. En la caracterización de superficies, después del tratamiento durante 24 horas a 200°C se observa una composición superficial relativa del oxígeno tan alta como en el caso del aluminio 'as received'. Según estos resultados la eficiencia de desorción del agua no está directamente relacionada con el oxígeno de la superficie y no podemos concluir que las moléculas de H₂O se forman debido a la interacción de los iones en la superficie en presencia del oxígeno de la superficie. Entonces la disminución de la eficiencia de desorción del agua observada en la Figura 9. se debe a la disminución de H₂O producida por el tratamiento térmico y en el caso de las muestras de aluminio en estado 'as received', la variación hacia valores crecientes de eficiencia es causada por la desorción de un segundo estado de absorción del agua en el material. El primer estado de absorción sólo se observa en las muestras 'as received' para dosis de iones incidentes menores que $\sim 1.10^{15}$ iones/cm². Para dosis mayores al igual que después de los tratamientos térmicos, la eficiencia de desorción del agua corresponde a un segundo estado de absorción.

Los resultados obtenidos para el aluminio se muestran en la figura 9.7. Del mismo modo que en el caso anterior del cobre OFHC, también para el aluminio se han realizado medidas en varias muestras en condiciones ‘as received’ y se representa con barras de error la dispersión entre las diferentes muestras del mismo material. Como se puede observar a partir de la figura los ciclos a 80, 120 y 150°C no producen una disminución apreciable de la eficiencia de desorción y los resultados obtenidos después de estas preparaciones de la superficie están dentro de la zona de dispersión de las medidas en las muestras ‘as received’. Después del ciclo térmico a 200°C se observa una disminución algo más importante que a las temperaturas inferiores, pero esta disminución es sólo de un factor 2.

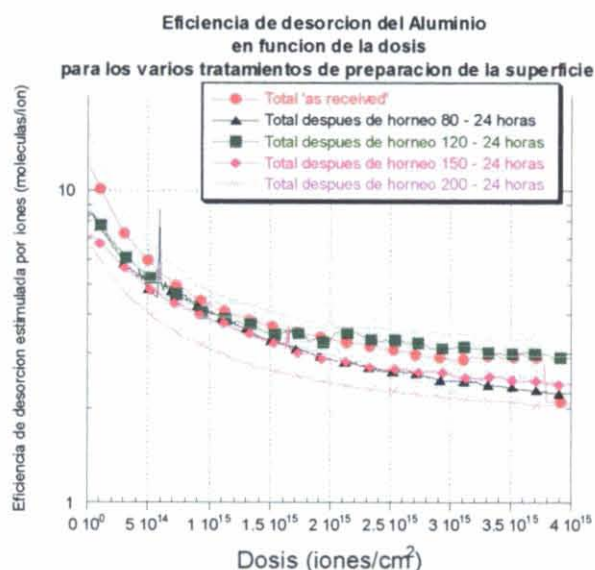


Figura 9.7 Comparación de la eficiencia de desorción estimulada por iones de argón de 3 keV para varias preparaciones de la superficies de aluminio.

9.3 Cobre electro depositado

9.3.1 Cobre electro depositado 'as received'

Los resultados de eficiencia de desorción estimulada por iones de argón de 3 keV en función de la dosis de iones acumulada sobre la superficie, obtenidos en cuatro muestras de cobre electro depositado 'as received', se muestran en la figura 9.8.

Se observa que el H_2O es el predominante en todas las muestras, en el caso de las muestras 3 y 4 se observa un decrecimiento distinto en función de la dosis de iones incidentes con respecto a los otros gases y esto hace que a partir de cierta dosis el H_2O tenga eficiencia de desorción más baja que el resto de gases medidos. Después del H_2O , le siguen en importancia el CO , H_2 y CO_2 , por este orden en las muestras 2, 3 y 4; en la muestra 1 la eficiencia de desorción del CO_2 es ligeramente mayor que la del H_2 y CO . A continuación el grupo de los C_xH_y presenta resultados bastante similares, en el caso de las muestras 1 y 2 el C_3H_8 es ligeramente predominante y en el caso de las muestras 3 y 4 es el C_2H_2 quien predomina frente a los demás hidrocarburos.

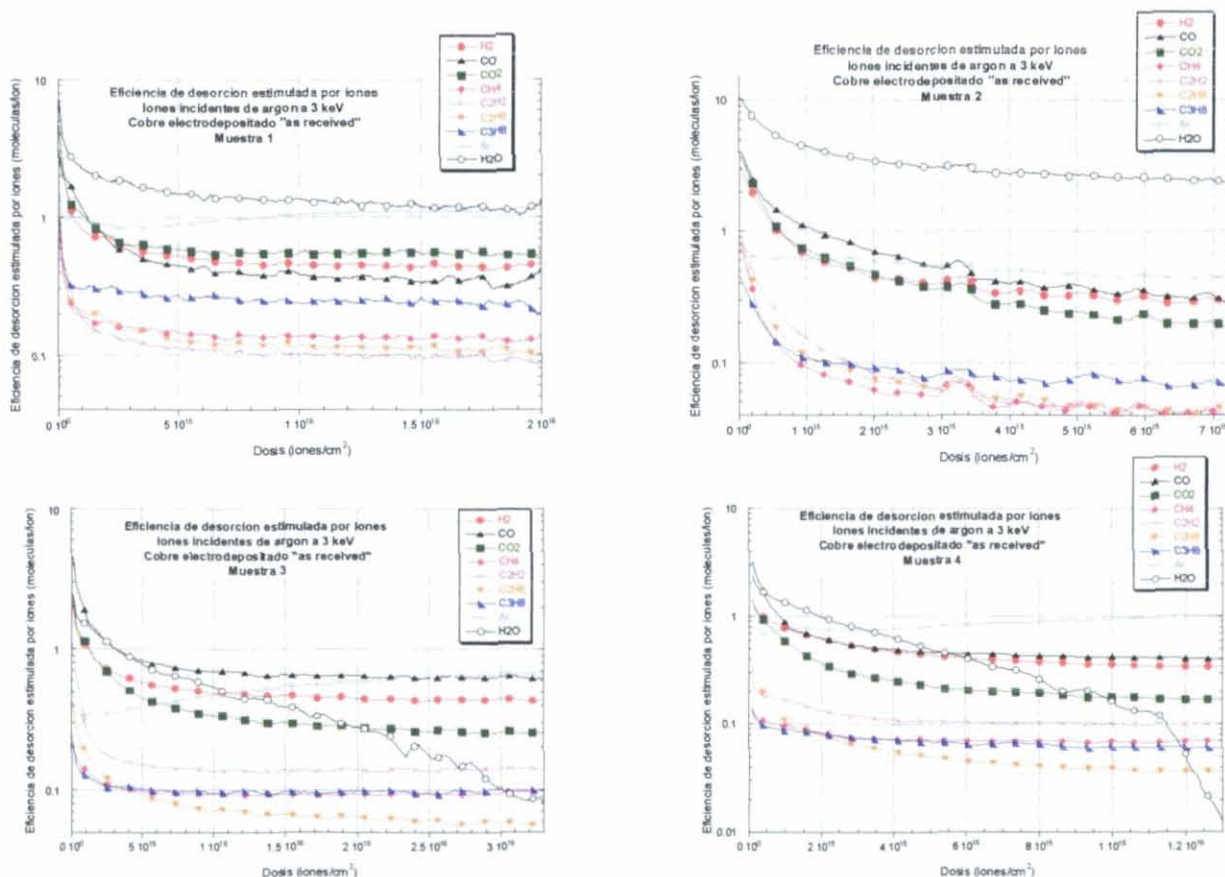


Figura 9.8 Resultados para varios gases de la eficiencia de desorción estimulada por iones de Argón a 3 keV en cobre electro depositado 'as received'

9.3.2 Cobre electro depositado después de los tratamientos térmicos

En la figura 9.9 se muestran los resultados de eficiencia de desorción en función de la dosis de iones incidentes de argón a 3 keV, obtenidos después de calentar el sistema durante 24 horas a temperaturas: (a) 80°C, (b) 120°C, (c) 150°C y (d) 200°C.

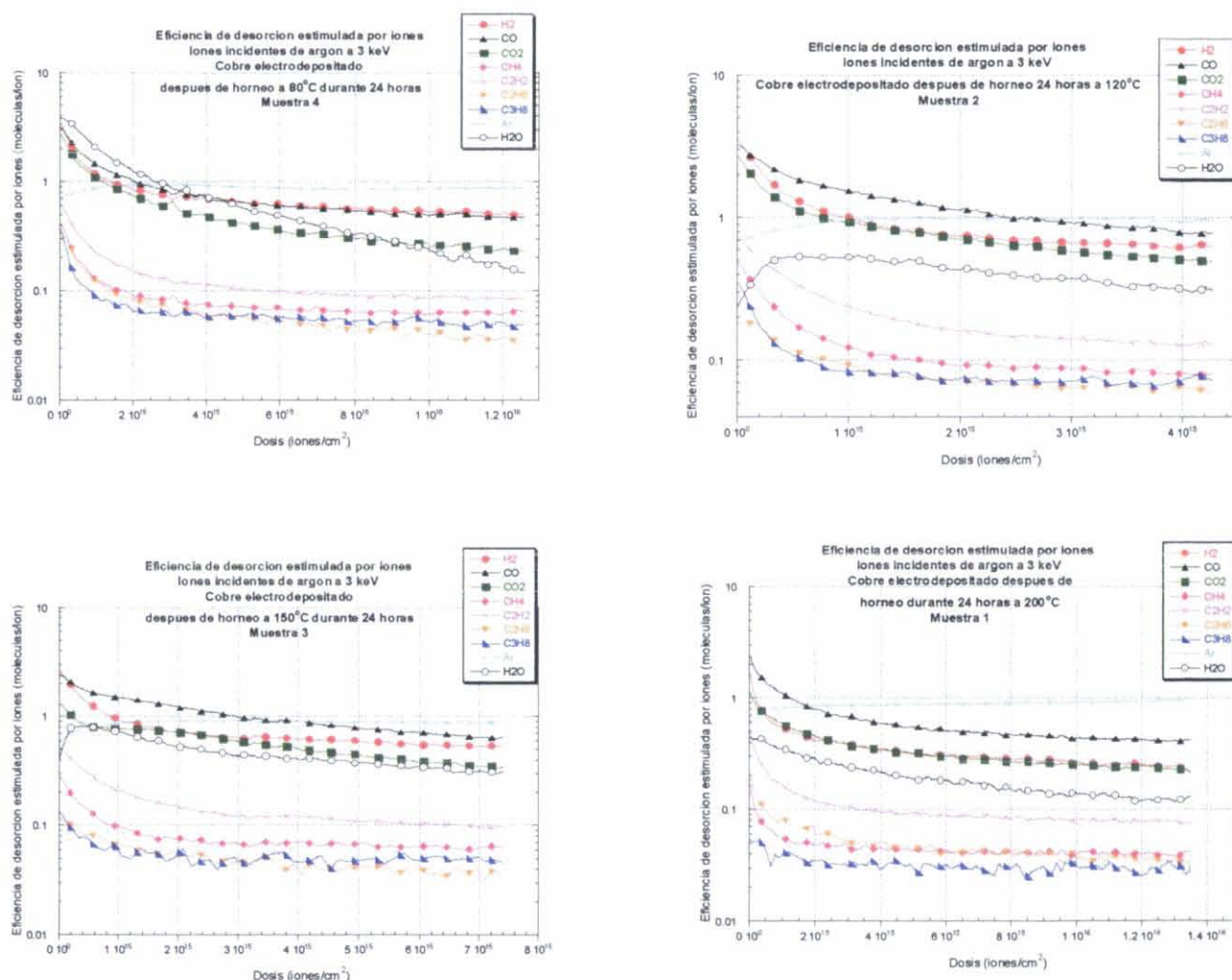


Figura 9.9 Resultados para varios gases de la eficiencia de desorción estimulada por iones de Argón a 3 keV en cobre electro depositado después de hornear el sistema a 80°C durante 24 horas a temperaturas de (a) 80°C (b) 120°C (c) 150°C y (d) 200°C

(a) Después de hornear a 80°C , el orden de importancia en la eficiencia de desorción es prácticamente el mismo que en las muestras 'as received', obsérvese que este resultado y el obtenido en la muestra 4 'as received' son muy similares. Esto significa que en este tipo de material el horneo a 80°C no produce un efecto importante en la eficiencia de desorción estimulada por iones de argón a 3 keV. La disminución en la eficiencia del H_2O es más lineal aquí; en la muestra 'as-received' empieza con una pendiente menor y sufre un cambio brusco a altas dosis.

(b) Después del ciclo de horneo a 120°C durante 24 horas se observa una disminución apreciable en la eficiencia de desorción del H_2O y la eficiencia del CO predomina frente a las eficiencias del CO_2 y H_2 . En el grupo de los C_xH_y no se observa ninguna diferencia en cuanto al orden de importancia y tampoco se observa que la eficiencia de estos gases después del horneo a 120°C sea menos que después del horneo a 80°C .

(c) Los resultados obtenidos después del horneo a 150°C durante 24 horas son similares a los obtenidos después del horneo a 120°C . El orden de importancia relativa en la eficiencia de desorción de los gases observados es: CO , H_2 , CO_2 , H_2O , C_2H_2 , CH_4 , C_3H_8 y C_2H_6 .

(d) Los resultados obtenidos después del horneo a 200°C muestran una disminución en la eficiencia de desorción del H_2O . La eficiencia de desorción del CO es mayor que las del H_2 y el CO_2 , que son del mismo orden, les sigue el H_2O , a continuación el C_2H_2 , C_2H_6 , CH_4 y C_3H_8 .

En la tabla 9.3 se presenta un resumen del orden de importancia en la eficiencia.

Cobre electro depositado				
‘As received’	Horneo a 80°C 24 horas	Horneo a 120°C 24 horas	Horneo a 150°C 24 horas	Horneo a 200°C 24 horas
H ₂ O	H ₂ O	CO	CO	CO
CO	CO	H ₂	H ₂	H ₂
H ₂	H ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂
CO ₂	CO ₂	↓H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
C ₂ H ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₂
C ₃ H ₈	C ₃ H ₈	C ₃ H ₈	C ₃ H ₈	C ₂ H ₆
CH ₄	CH ₄	CH ₄	CH ₄	CH ₄
C ₂ H ₆	C ₂ H ₆	C ₂ H ₆	C ₂ H ₆	↓C ₃ H ₈

Tabla 9. 3 Importancia relativa de la eficiencia de desorción estimulada por iones de argón de 3 keV en cobre electro depositado. El símbolo ↓ indica que la eficiencia decrecimiento más importante respecto a la columna anterior

Los resultados para el cobre electro depositado se presentan en la figura 9.10. Se observa un comportamiento parecido al del cobre OFHC, los ciclos térmicos a 80, 120 y 150°C disminuyen en la misma proporción, aproximadamente, la eficiencia de desorción respecto al estado ‘as received’, sin embargo para el ciclo térmico a 200°C la eficiencia total de desorción se reduce en un factor 10.

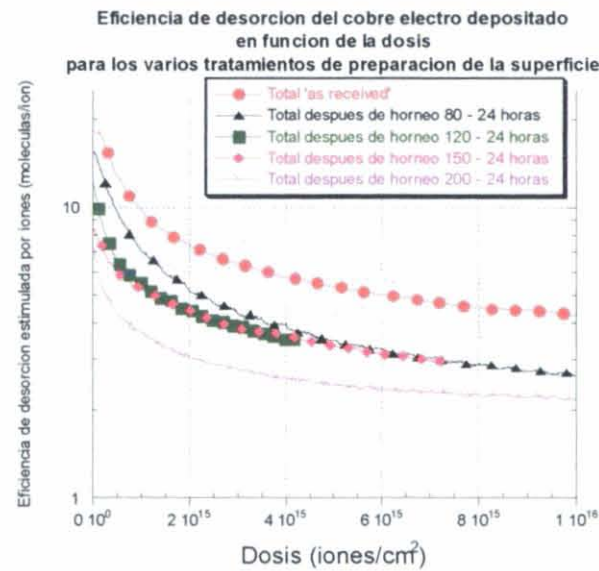


Figura 9.10 Comparación de la eficiencia de desorción estimulada por iones de argón de 3 keV para varias preparaciones de la superficies de cobre electro depositado.

10. EFICIENCIA DE DESORCIÓN SEGÚN EL TRATAMIENTO TÉRMICO

10.1 Materiales en estado 'as received'

Los resultados obtenidos para el Cobre OFHC, aluminio y cobre electro depositado en estado como recibido o 'as received' se presentan en la figura 10.1. Como se puede observar en esta figura, la eficiencia de desorción en el aluminio es algo menor que en el cobre OFHC y en el cobre electro depositado. Entre estos dos últimos, los resultados son similares hasta la dosis de $\sim 3 \cdot 10^{15}$ iones/cm², a partir de esta dosis el cobre electro depositado presenta una menor eficiencia y para dosis de $\sim 1 \cdot 10^{16}$ iones/cm² tiende a una eficiencia comparable al aluminio.

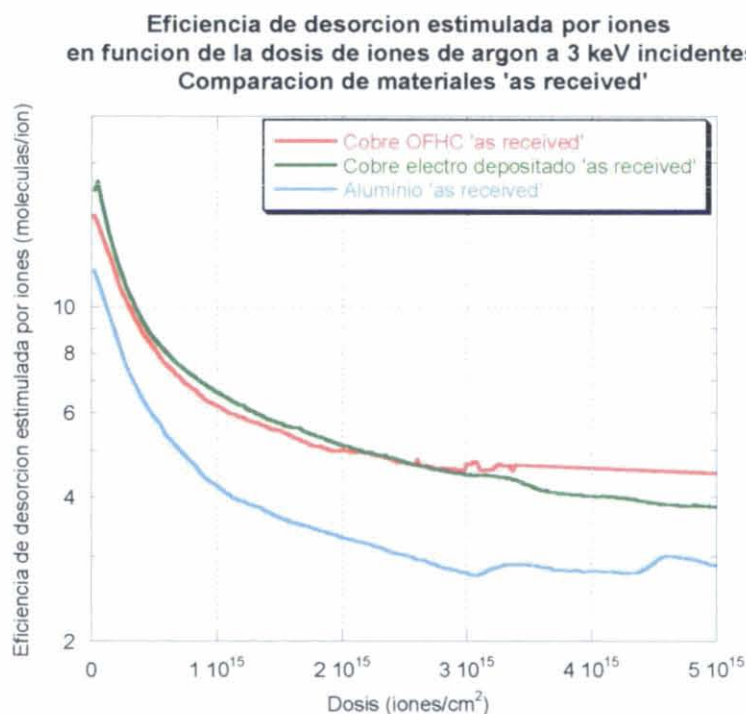


Figura 10.1 Resultados de la eficiencia de desorción total estimulada por iones de argón de 3 keV en muestras 'as received' de cobre OFHC, aluminio y cobre electro depositado.

En la figura 10.2 se presentan los resultados de la eficiencia de desorción de cada gas para cada material estudiado en el estado '*as received*'. Para facilitar la visualización de los resultados, la escala en los gráficos que representa cada gas es diferente, la escala varía entre 0.1 y 10 para los gases desorbidos con eficiencias más altas; para los gases con eficiencias más bajas la escala varía entre 0.01 y 1, o bien entre 0.1 y 1, como en el caso del C_3H_8 .

Se observa que la eficiencia de desorción de todos los gases es menor para el caso del aluminio que para el cobre o el cobre electro depositado, excepto para la eficiencia de desorción del H_2 . La eficiencia de desorción del cobre y el cobre electro depositado es similar para todos los gases excepto para el C_2H_6 . La disminución de la eficiencia de desorción con la dosis es similar en los tres materiales excepto para el CO y el H_2O . En el caso del Cu, la desorción del CO es menor para la dosis inicial de iones incidentes, y debido a su disminución más lenta con la dosis, tiene la eficiencia más alta para dosis mayores que 2.10^{15} iones/cm². El mismo comportamiento se observa para la eficiencia del H_2O en el caso del cobre electro depositado. La eficiencia de desorción del argón presenta un comportamiento distinto al de los demás gases, pues la eficiencia aumenta con la dosis de iones incidentes. Esto se explica porque inicialmente no existe argón adsorbido en la superficie y la eficiencia medida inicialmente corresponde a los iones que entran en la cámara procedentes del cañón. La dosis necesaria para alcanzar el equilibrio en el valor de la eficiencia del argón corresponde a la dosis necesaria para pulverizar los átomos del cobre hasta llegar a una profundidad que coincide con el rango máximo de iones atrapados en el material. Este comportamiento es el mismo para todas las muestras *as received* y después de los tratamientos térmicos, como se verá a continuación.

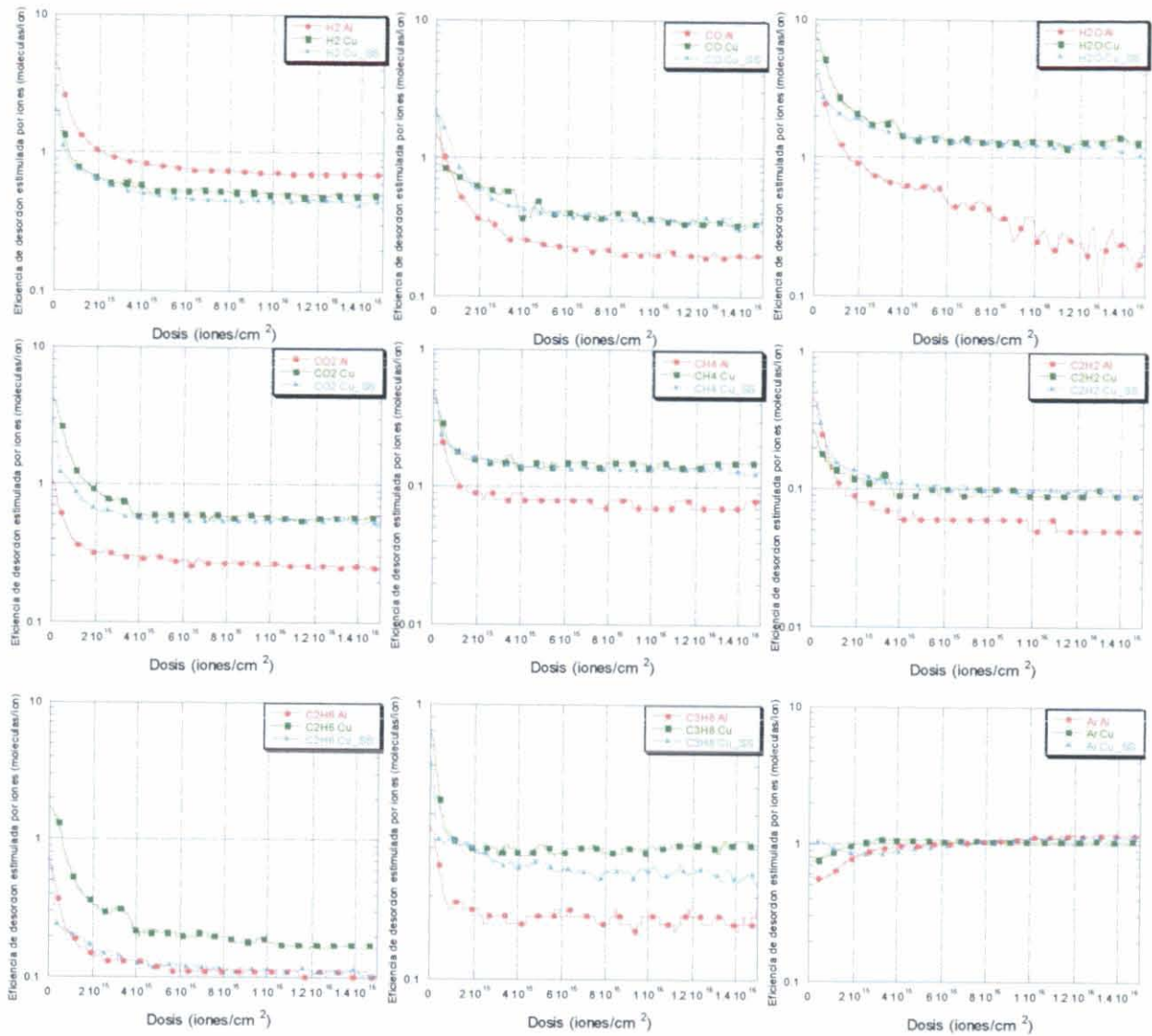


Figura 10.2 Eficiencia de desorción estimada por iones en función de la dosis de iones de argón incidentes a 3 keV en muestras de materiales tecnológicos en estado 'as received'.

10.2 Materiales después de hornear 24 horas a 80°C

En la Figura 10.3 se muestran los resultados obtenidos para los tres materiales después de calentar el sistema a 80°C durante 24 horas. La eficiencia de desorción del cobre electro depositado no varía respecto a la muestra 'as received', la eficiencia en el aluminio y en el cobre disminuyen ligeramente. También después de este ciclo de horneo, en comparación con los otros materiales, el aluminio presenta la eficiencia de desorción más baja.

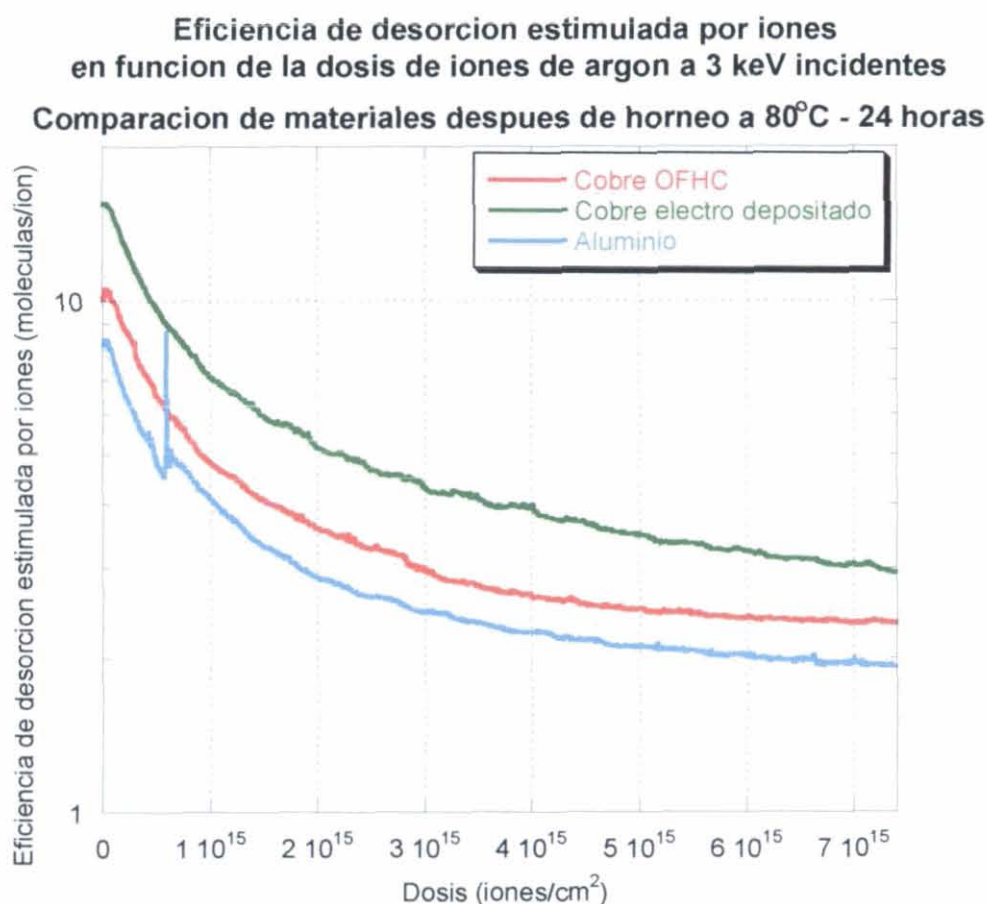


Figura 10.3 Resultados de la eficiencia de desorción total estimulada por iones de argón de 3 keV en muestras de cobre OFHC, aluminio y cobre electro depositado, después de un horneo a 80°C durante 24 horas.

Los resultados de la eficiencia de desorción obtenidos para cada gas en los materiales estudiados después del tratamiento térmico a 80°C durante 24 horas se presentan en la Figura 10.4. Los valores de eficiencia no disminuyen drásticamente, y el comportamiento es similar al obtenido para las muestras en estado ‘as received’, también en este caso la eficiencia de desorción del aluminio es menor para cada gas respecto a la eficiencia del cobre y del cobre electro depositado, excepto para el H₂ a dosis acumulada de iones incidente menores que 3.10¹⁵ iones/cm². También aquí se observa una disminución similar con la dosis para los tres materiales.

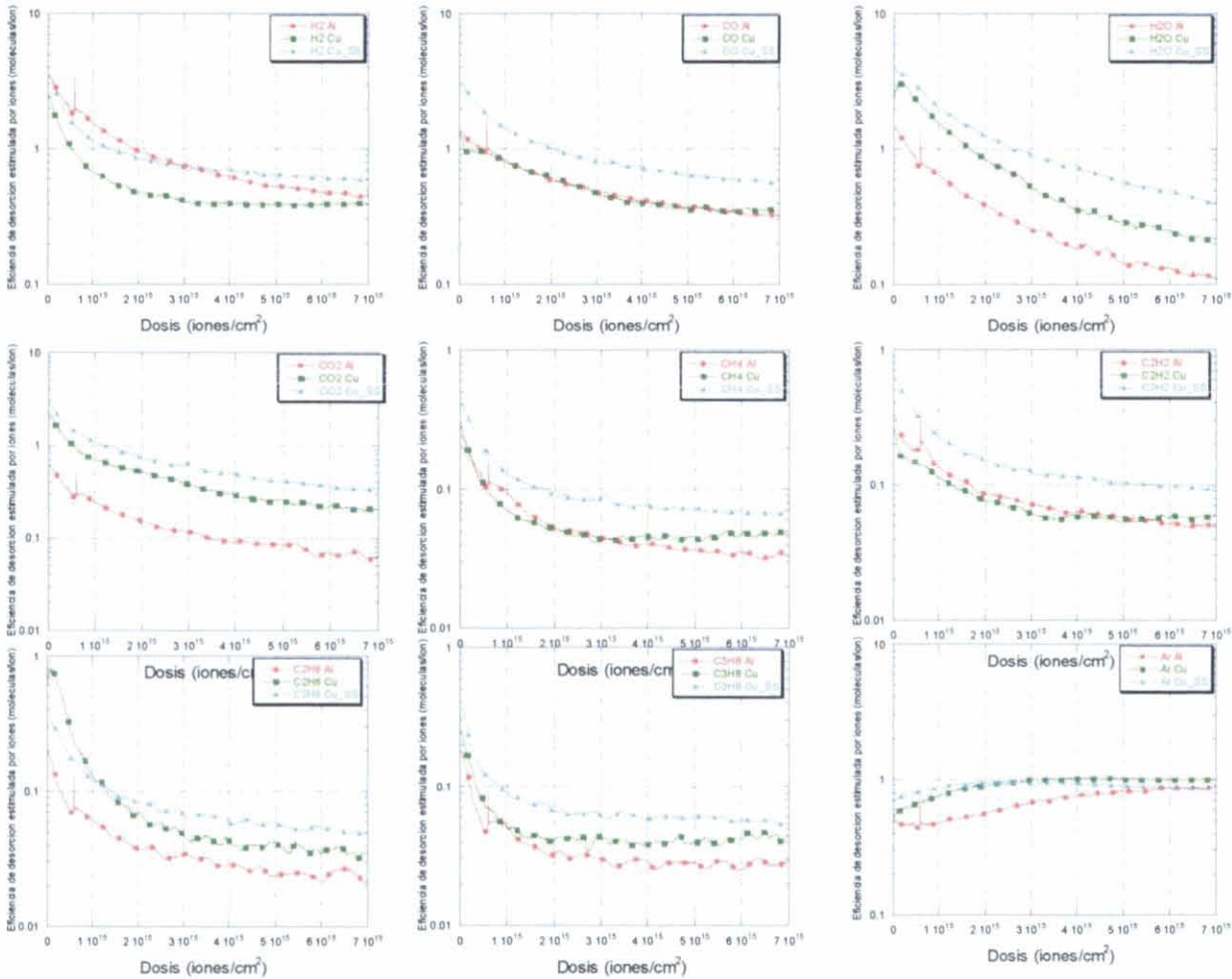


Figura 10.4 Eficiencia de desorción estimulada por iones en función de la dosis de iones de Argón incidentes a 3 keV en muestras de materiales tecnológicos después de horneado a 80°C durante 24 horas

10.3 Materiales después de hornear 24 horas a 120°C

En la Figura 10.5 se muestran los resultados de eficiencia de desorción del cobre OFHC, aluminio y cobre electro depositado después del horneado a 120°C durante 24 horas. Este ciclo térmico hace disminuir ligeramente la eficiencia del cobre OFHC y del cobre electro depositado, de manera que la eficiencia del aluminio y la del cobre OFHC son similares, pues la del aluminio apenas se ve afectada por este ciclo de temperatura.

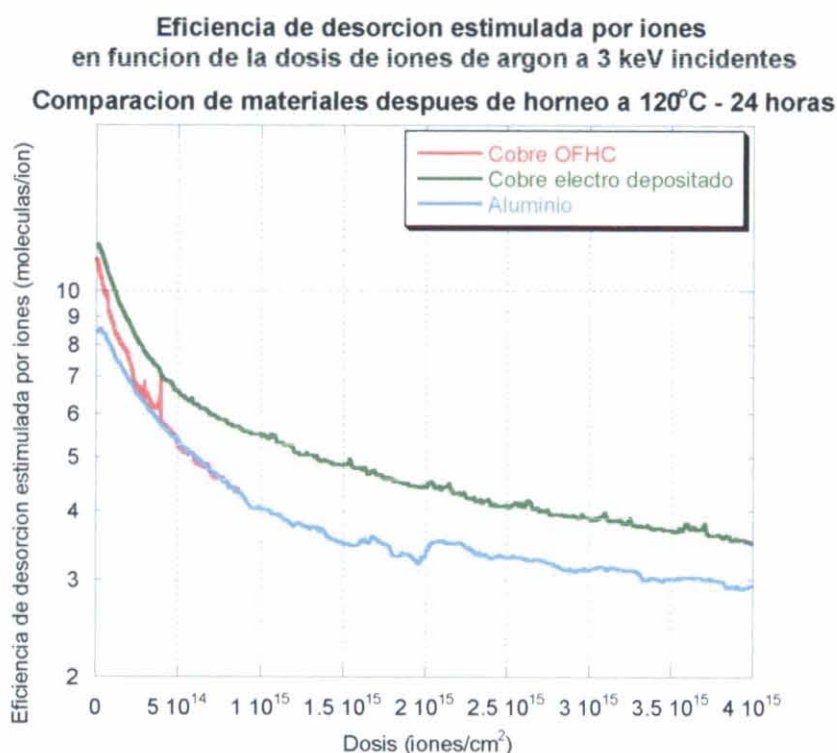


Figura 10.5 Resultados de la eficiencia de desorción total estimulada por iones de argón de 3 keV en muestras de cobre OFHC, aluminio y cobre electro depositado después del horneado a 120°C durante 24 horas.

En la figura 10.6 se muestran los resultados de la eficiencia de desorción determinada para los materiales estudiados después del tratamiento térmico a 120°C durante 24 horas. Se observa que la medida realizada en el cobre OFHC no continua hasta la misma dosis de iones incidentes que las medidas realizadas en los otros materiales. Esto se debe a que la corriente de iones incidentes de argón utilizada en el experimento es más baja y por tanto para el mismo tiempo de interacción de los iones con la muestra no corresponde el mismo valor de dosis de iones acumulada. La eficiencia de desorción del H₂ es más alta para el aluminio que para el

cobre y el cobre OFHC de manera similar a las muestras as received. Respecto al cobre y al aluminio, la eficiencia de desorción del cobre electro depositado presenta un valor más alto para el CO, CO₂, CH₄ y C₂H₂. La eficiencia de desorción del H₂O es similar para el cobre y el aluminio, sin embargo en el caso del cobre electro depositado presenta un comportamiento creciente a bajas dosis que llega a un estado de equilibrio después cuando la dosis es del orden de $5 \cdot 10^{14}$ iones/cm². La eficiencia de desorción del C₂H₆ y del C₃H₈ presenta un comportamiento muy similar en los tres materiales estudiados.

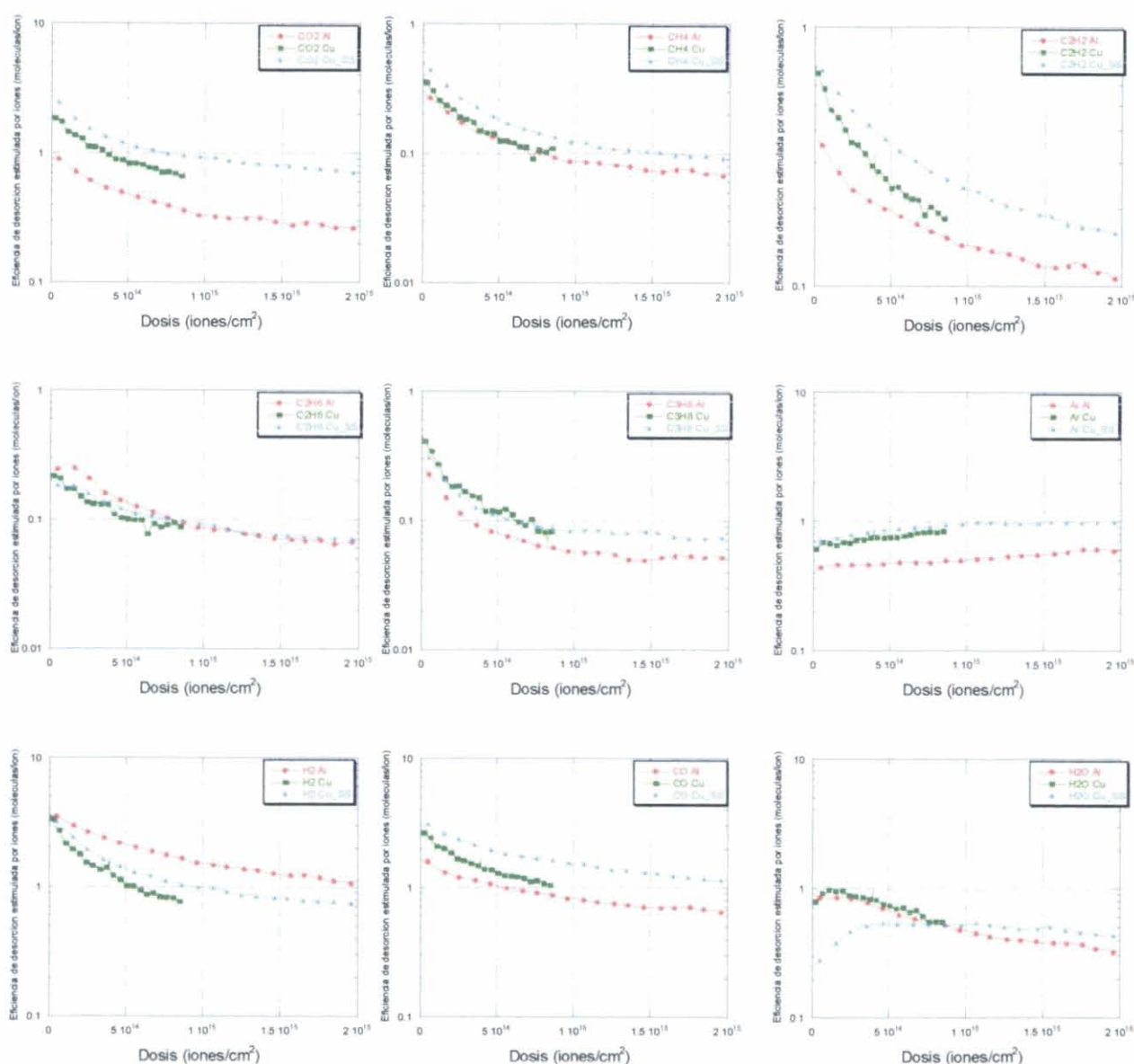


Figura 10.6 Eficiencia de desorción estimulada por iones en función de la dosis de iones de Argón incidentes a 3 keV en muestras de materiales tecnológicos después de horneado a 120°C durante 24 horas

15. 1. 4 Materiales después de hornear 24 horas a 150°C

En la Figura 10.7 se muestran los resultados de eficiencia de desorción estimulada por iones de argón a 3 keV en cobre OFHC, aluminio y cobre electro depositado después del horneo a 150°C durante 24 horas. Se observa que a esta temperatura la eficiencia del aluminio es menor en comparación con el cobre OFHC y el cobre electro depositado que prácticamente presentan la misma eficiencia hasta dosis de $\sim 6 \cdot 10^{14}$ iones/cm²; a partir de esta dosis la eficiencia del cobre OFHC es algo menor comparada con el cobre electro depositado.

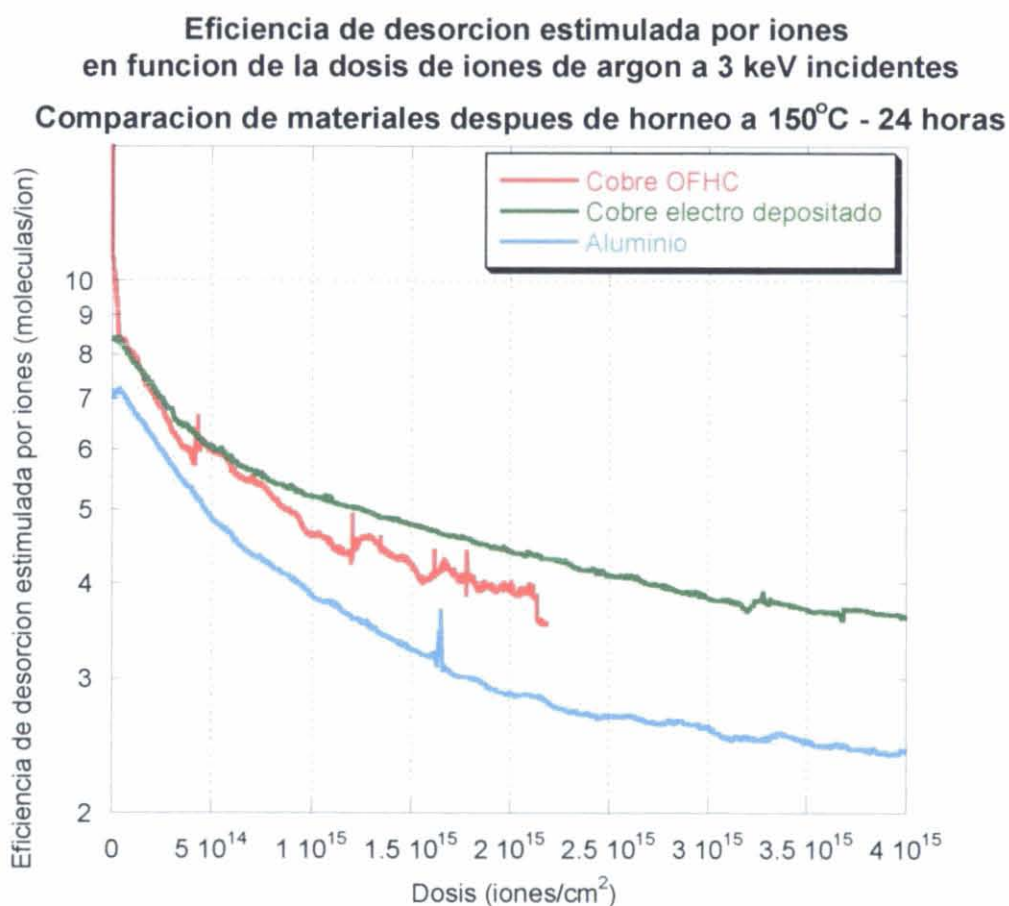


Figura 10.7 Resultados de la eficiencia de desorción total estimulada por iones de argón de 3 keV en muestras de cobre OFHC, aluminio y cobre electro depositado después del horneo a 150°C durante 24 horas.

En la figura 10.8 se presentan los resultados de la eficiencia de desorción en los materiales estudiados después del tratamiento térmico a 150°C durante 24 horas. Respecto a los estados de preparación de las superficies presentados en los apartados anteriores, se observa una variación en la dependencia de la eficiencia con la dosis; para todos los gases la disminución con la dosis es menos acentuada. En estos resultados también se observa que la eficiencia de desorción del H₂ es mayor para el aluminio que para el cobre OFHC y electro depositado. Para el resto de gases la eficiencia del aluminio es más baja, excepto en el caso del C₂H₆ a dosis menores que 1.10^{15} iones/cm², este comportamiento también se observa en el estado de las muestras después del tratamiento térmico a 120°C.

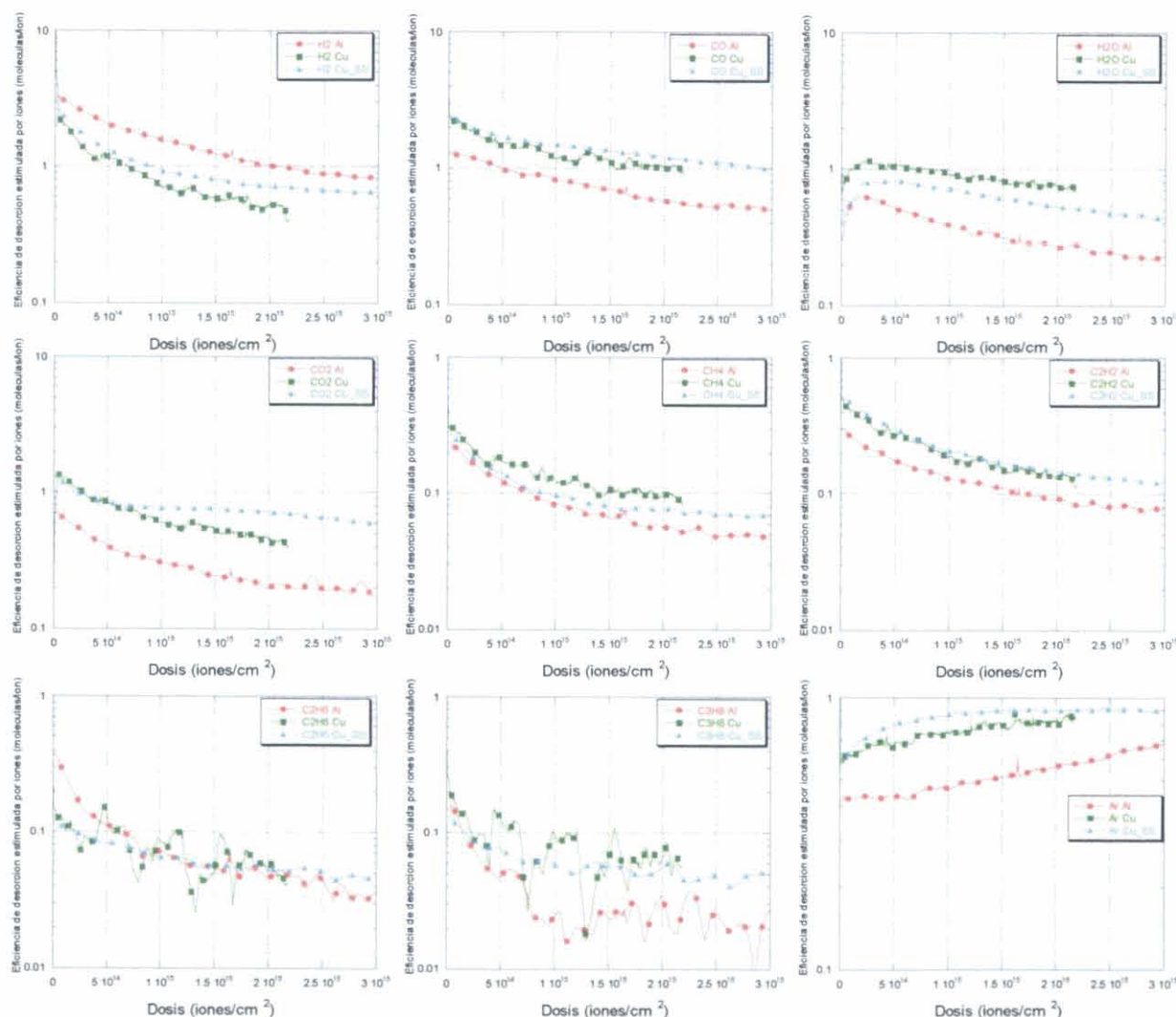


Figura 10.8 Eficiencia de desorción estimulada por iones en función de la dosis de iones de Argón incidentes a 3 keV en muestras de materiales tecnológicos después de horneado a 150°C durante 24 horas

10.5 Materiales después de hornear 24 horas a 200°C

En la Figura 10.9 se muestran los resultados de la eficiencia de desorción del cobre OFHC, aluminio y cobre electro depositado después del ciclo de horneado a 200°C durante 24 horas. Se observa que este ciclo térmico afecta más a la eficiencia de desorción del cobre OFHC que es la menor encontrada en este caso. La eficiencia de desorción del aluminio apenas se ve modificada respecto al ciclo de 150°C. La eficiencia del cobre electro depositado que sí se ve afectada y disminuye su valor, se aproxima a la del aluminio para las dosis iniciales, pero a partir de $\sim 2 \cdot 10^{14}$ iones/cm² sigue siendo el material con la mayor eficiencia de desorción.

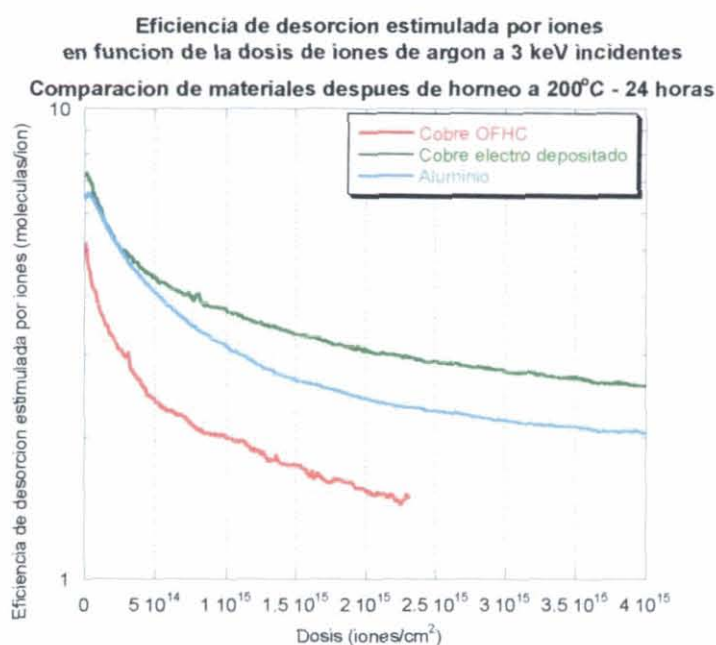


Figura 10.9 Resultados de la eficiencia de desorción total estimulada por iones de argón de 3 keV en muestras de cobre OFHC, aluminio y cobre electro depositado después del horneado a 200°C durante 24 horas.

Los resultados para la eficiencia de desorción después del tratamiento térmico a 200°C durante 24 horas se muestran en la figura 10.10. Este tratamiento es el más efectivo en la reducción general de la eficiencia de desorción, como ya se ha mostrado en la comparación de la eficiencia total de desorción de los tres materiales, pero las particularidades de la eficiencia de desorción de cada gas siguen sin variar después de este tratamiento, por ejemplo la desorción del H₂ para el caso del aluminio es la más alta. También la eficiencia de desorción del C₂H₆ es similar entre el cobre electro depositado y el aluminio, como en el caso de las

muestras as received, aunque en este la eficiencia del cobre es menor. La eficiencia de desorción para el CO, CO₂, H₂O y el C₂H₂ en el cobre electro depositado es mayor. Para el CH₄ y el C₃H₈ no se observan diferencias importantes entre los tres materiales, al igual que se observaba en los tratamientos térmicos a temperaturas inferiores.

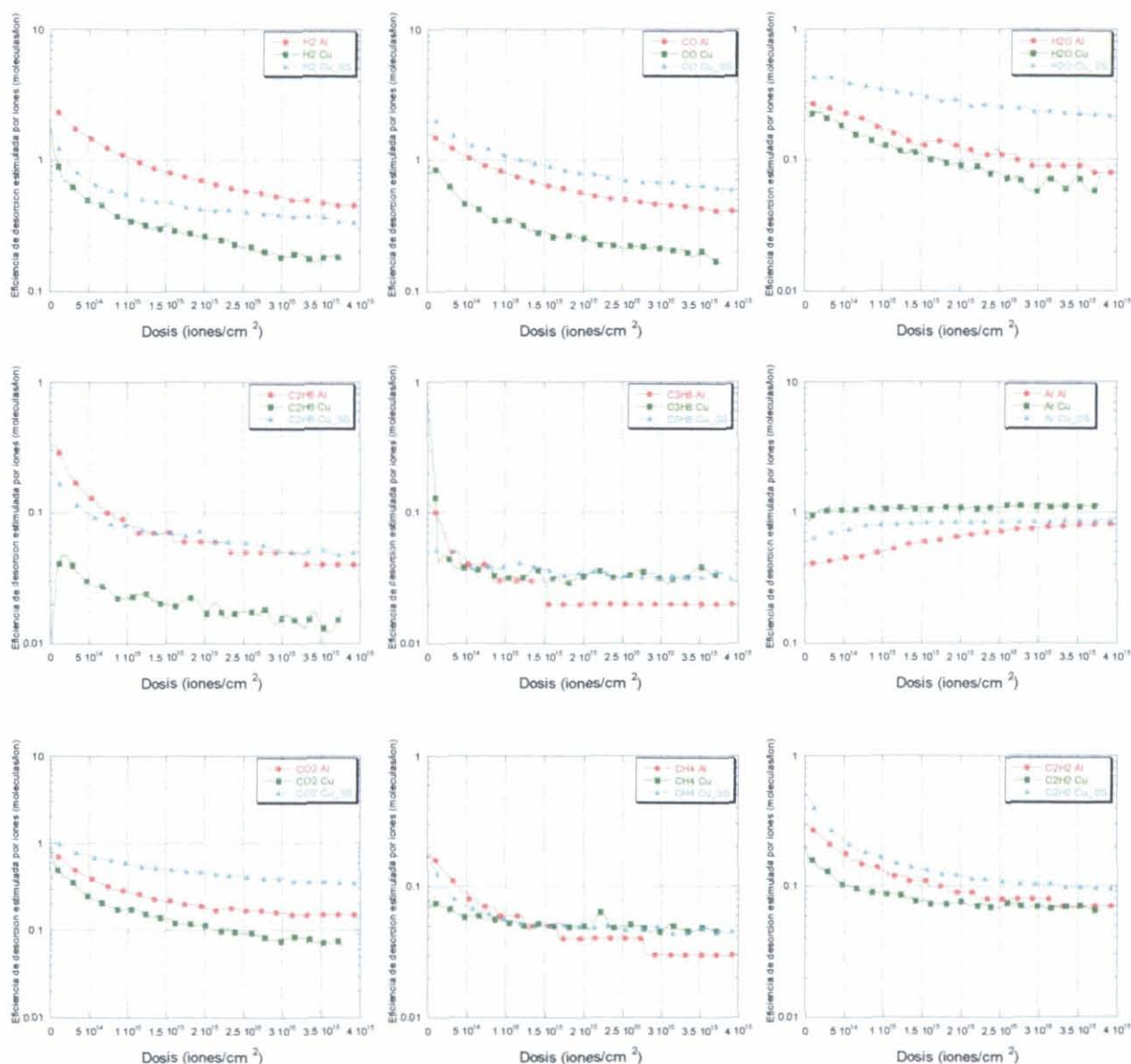


Figura 10.10 Eficiencia de desorción estimulada por iones en función de la dosis de iones de Argón incidentes a 3 keV en muestras de materiales tecnológicos después de horneado a 200°C durante 24 horas

En la tabla 10.1 se resumen los valores de eficiencia de desorción para la dosis más pequeña a la que se han estudiado los tres materiales y en los diferentes estados de preparación. En la columna de la derecha se indica la dosis correspondiente al valor mostrado en la tabla. Esta dosis difiere entre las medidas porque la corriente de la fuente de iones de argón también cambia según la medida realizada, pero es comparable en cada estado de preparación del material.

COMO RECIBIDO:

Material	Eficiencia de desorción (moléculas/ion)										Dosis (iones/cm ²)
	H ₂	CO	H ₂ O	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	Ar	Total	
Aluminio	4,4	1,5	4	1	0,5	0,5	0,7	0,4	0,6	13,6	2,7.10 ¹³
Cobre	2,1	2,25	7,5	4,2	0,4	0,3	1,7	0,8	0,75	20	2,6.10 ¹³
Cobre/SS	3	1,8	4,4	3	0,5	0,6	0,8	0,6	1	15,7	2,1.10 ¹³

DESPUÉS DE HORNEAR A 80°C DURANTE 24 HORAS:

Material	Eficiencia de desorción (moléculas/ion)										Dosis (iones/cm ²)
	H ₂	CO	H ₂ O	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	Ar	Total	
Aluminio	3,4	1,3	1,4	0,6	0,2	0,3	0,2	0,2	0,5	8,1	1,0.10 ¹³
Cobre	2,4	1,3	2,4	2,1	0,3	0,3	0,6	0,2	0,5	10,1	7,8.10 ¹²
Cobre/SS	3,4	3,1	3,7	2,7	0,4	0,6	0,3	0,4	0,6	15,2	1,2.10 ¹³

DESPUÉS DE HORNEAR A 120°C DURANTE 24 HORAS:

Material	Eficiencia de desorción (moléculas/ion)										Dosis (iones/cm ²)
	H ₂	CO	H ₂ O	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	Ar	Total	
Aluminio	3,5	1,6	0,8	0,9	0,3	0,4	0,2	0,2	0,4	8,3	1,4.10 ¹³
Cobre	3,7	2,7	0,7	1,9	0,4	0,7	0,2	0,4	0,6	11,3	3.10 ¹²
Cobre/SS	3,5	3,2	0,2	2,7	0,5	0,7	0,2	0,3	0,7	12	1,3.10 ¹³

DESPUÉS DE HORNEAR A 150°C DURANTE 24 HORAS:

Material	Eficiencia de desorción (moléculas/ion)										Dosis (iones/cm ²)
	H ₂	CO	H ₂ O	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	Ar	Total	
Aluminio	3,2	1,3	0,3	0,7	0,2	0,3	0,4	0,1	0,4	6,9	7,2.10 ¹²
Cobre	5,6	2,4	0,7	0,3	0,3	0,5	0,15	0,3	0,6	10,8	2,6.10 ¹²
Cobre/SS	2,6	2,4	0,4	1,3	0,3	0,5	0,1	0,1	0,5	8,2	7,4.10 ¹²

DESPUÉS DE HORNEAR A 200°C DURANTE 24 HORAS:

Material	Eficiencia de desorción (moléculas/ion)										Dosis (iones/cm ²)
	H ₂	CO	H ₂ O	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	Ar	Total	
Aluminio	2,5	1,6	0,3	0,8	0,2	0,3	0,3	0,12	0,4	6,52	1,3.10 ¹³
Cobre	1,8	0,9	0,3	0,9	0,08	0,2	0,01	0,6	0,9	5,7	1,0.10 ¹³
Cobre/SS	1,7	2,4	0,4	1,1	0,17	0,5	0,2	0,05	0,6	7,1	1,7.10 ¹³

Tabla 10. 1 Resultados de eficiencia de desorción obtenidos para los valores iniciales de dosis en cada medida

11. SECCIÓN EFICAZ DE DESORCIÓN ESTIMULADA POR IONES

En las figuras 11.1 a 11.5 se representa la tasa de moléculas desorbidas en función del número total de moléculas desorbidas, obtenidos a partir de los resultados obtenidos para los tres materiales estudiados en 5 estados de preparación de superficie diferentes. Ya se ha explicado en esta tesis que la sección eficaz de desorción se obtiene a partir de la pendiente de estas gráficas. Como se puede observar en estas figuras, el ajuste de los datos corresponde a 2 rectas y esto da lugar a dos secciones eficaces de desorción. Según los cálculos explicados en el capítulo 6 de esta tesis, se han determinado estas secciones eficaces de desorción para cada gas desorbido; en la tabla 11.1 se presentan estos valores. Los valores obtenidos para las secciones eficaces varían entre $\sim 1.10^{-15}$ y 1.10^{-16} cm^2 .

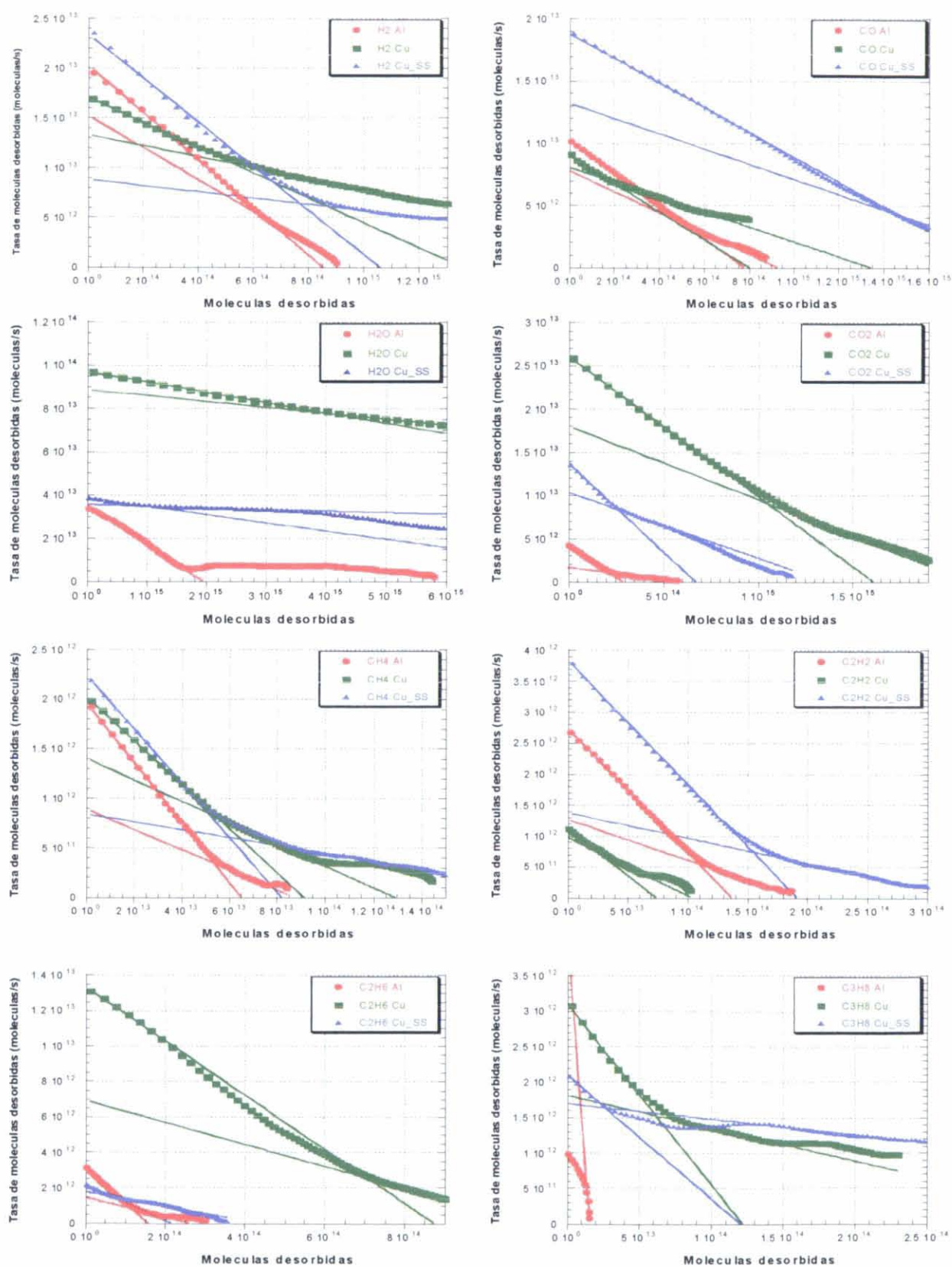


Figura 11. 1 Tasa de desorción en función de las moléculas desorbidas para Aluminio, Cobre y Cobre electrodepositado en acero inoxidable en estado “as received” con rectas ajustadas.

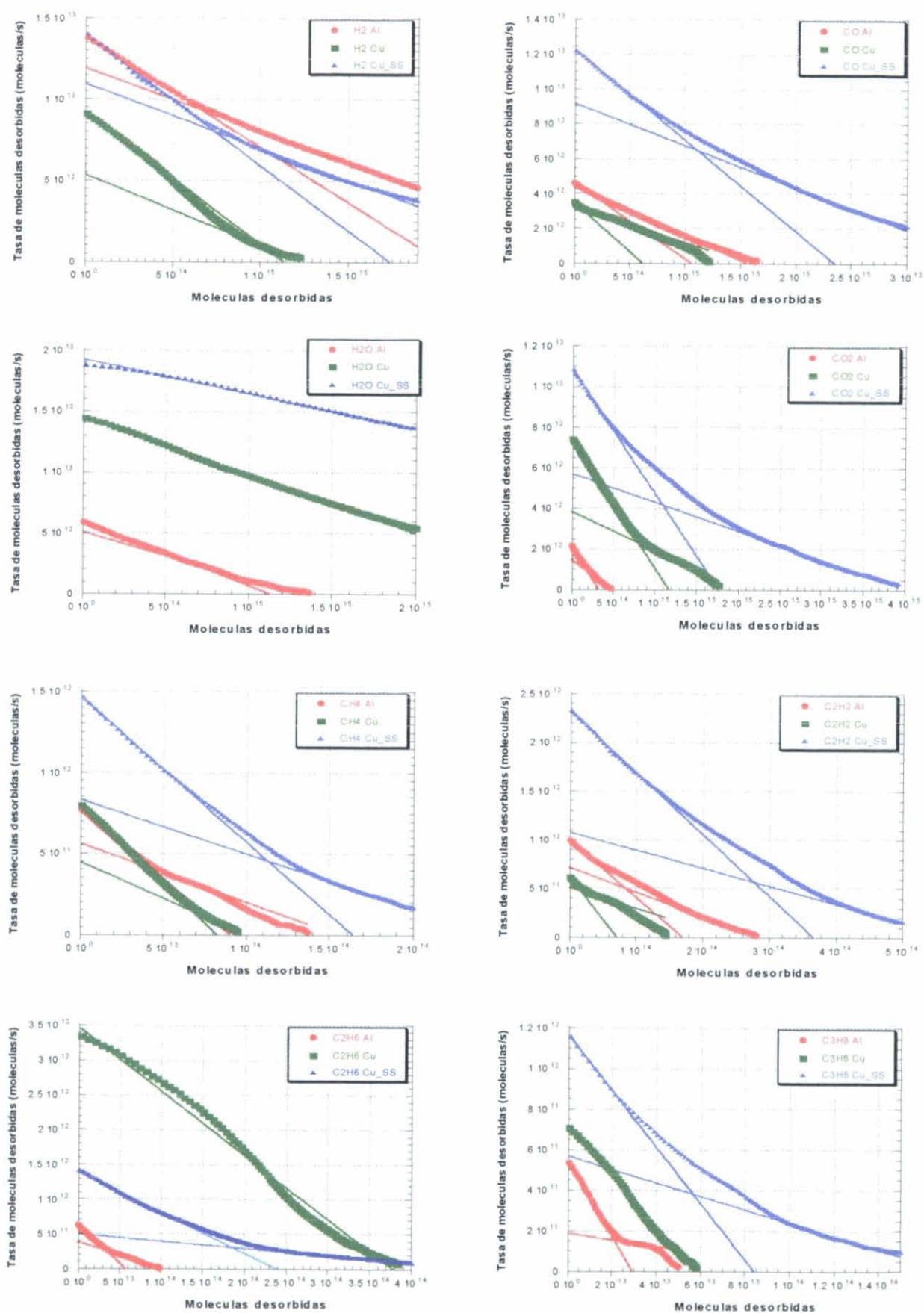


Figura 11. 2 Tasa de desorción en función de las moléculas desorbidas para Aluminio, Cobre y Cobre electrodepositado en acero inoxidable en estado después de hornear a 80°C durante 24 horas con rectas.

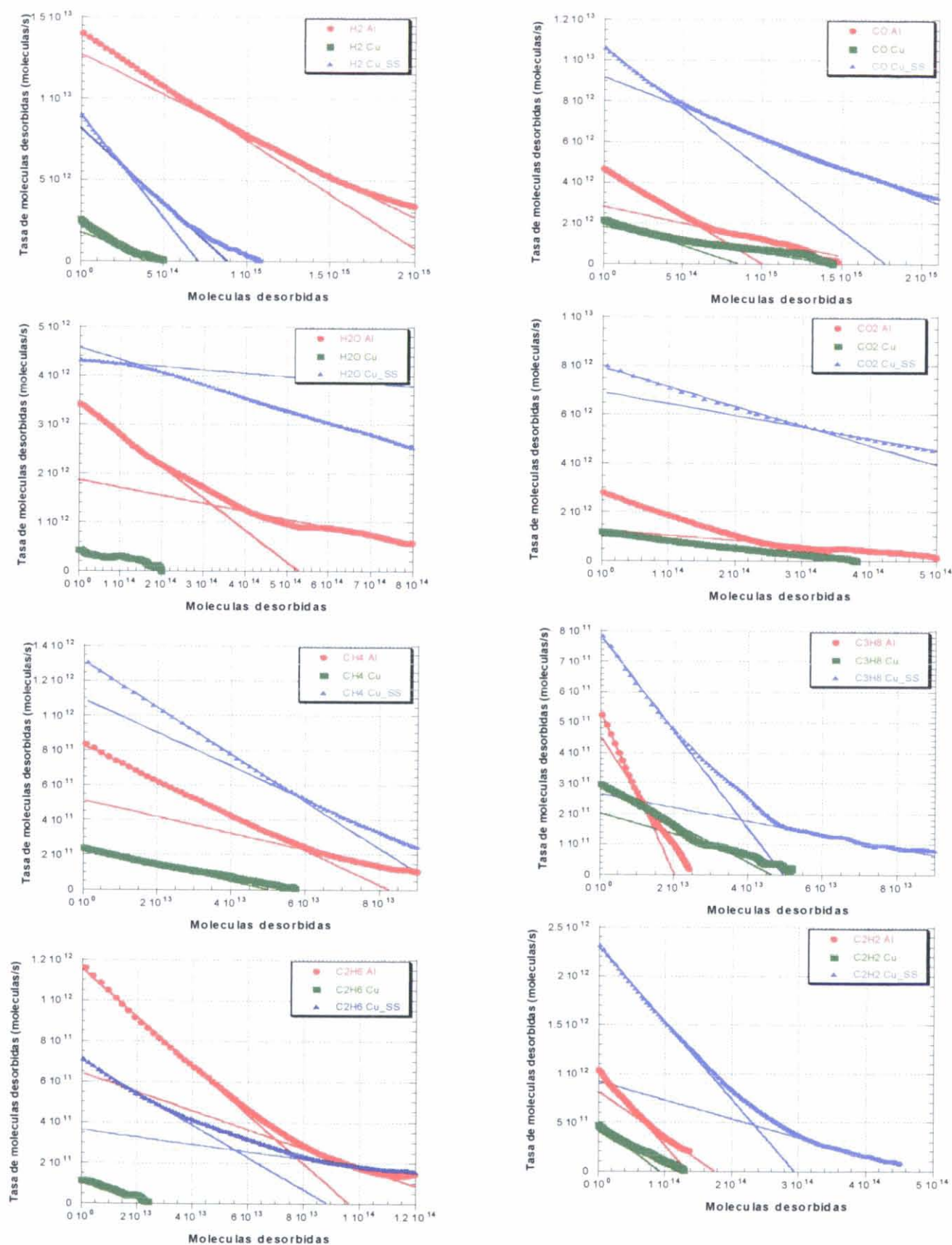


Figura 11. 3 Tasa de desorción en función de las moléculas desorbidas para Aluminio, Cobre y Cobre electrodepositado en acero inoxidable en estado después de hornear a 120°C durante 24 horas con rectas.

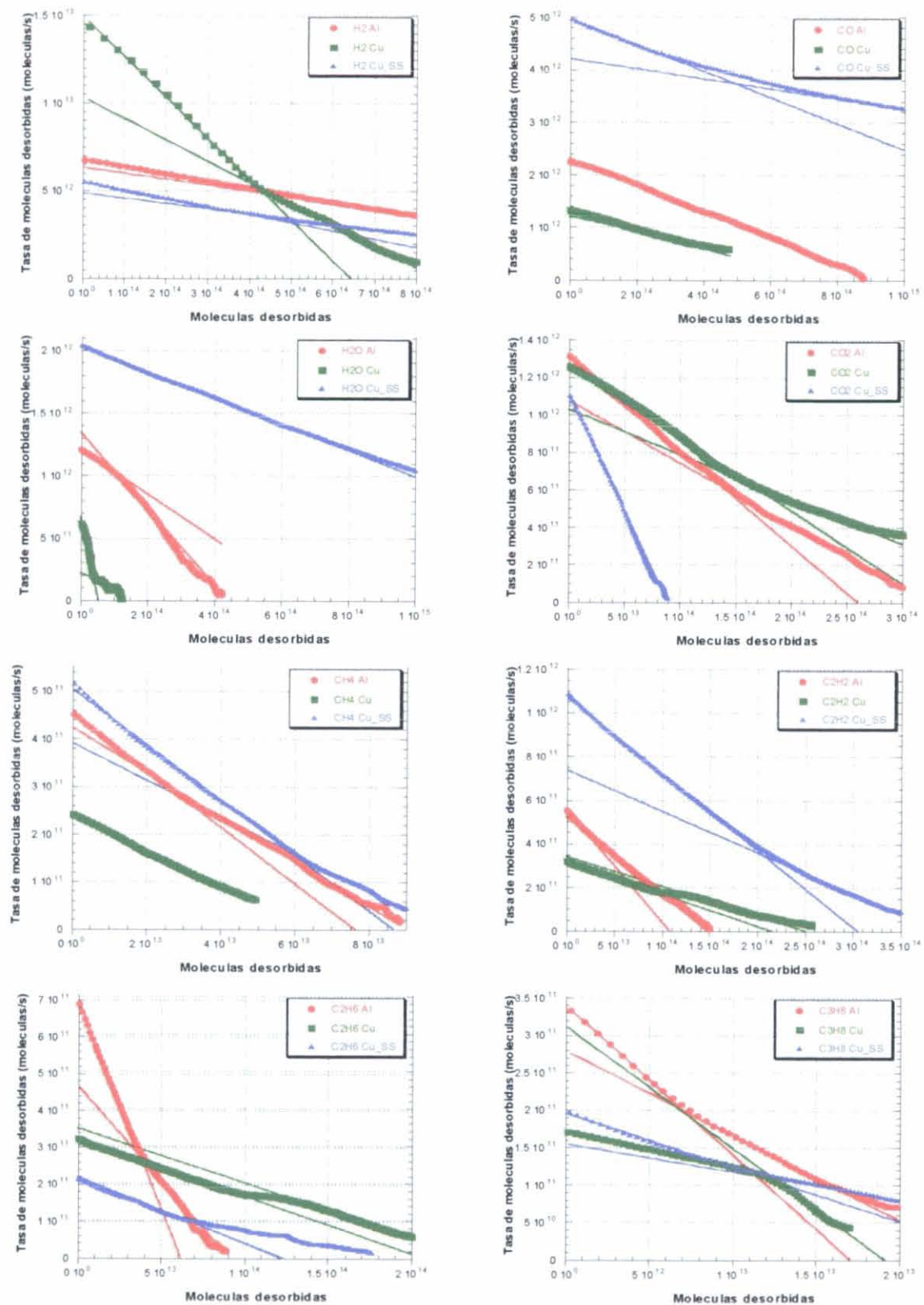


Figura 11. 4 Tasa de desorción en función de las moléculas desorbidas para Aluminio, Cobre y Cobre electro depositado en acero inoxidable en estado después de hornear a 150°C durante 24 horas con rectas:

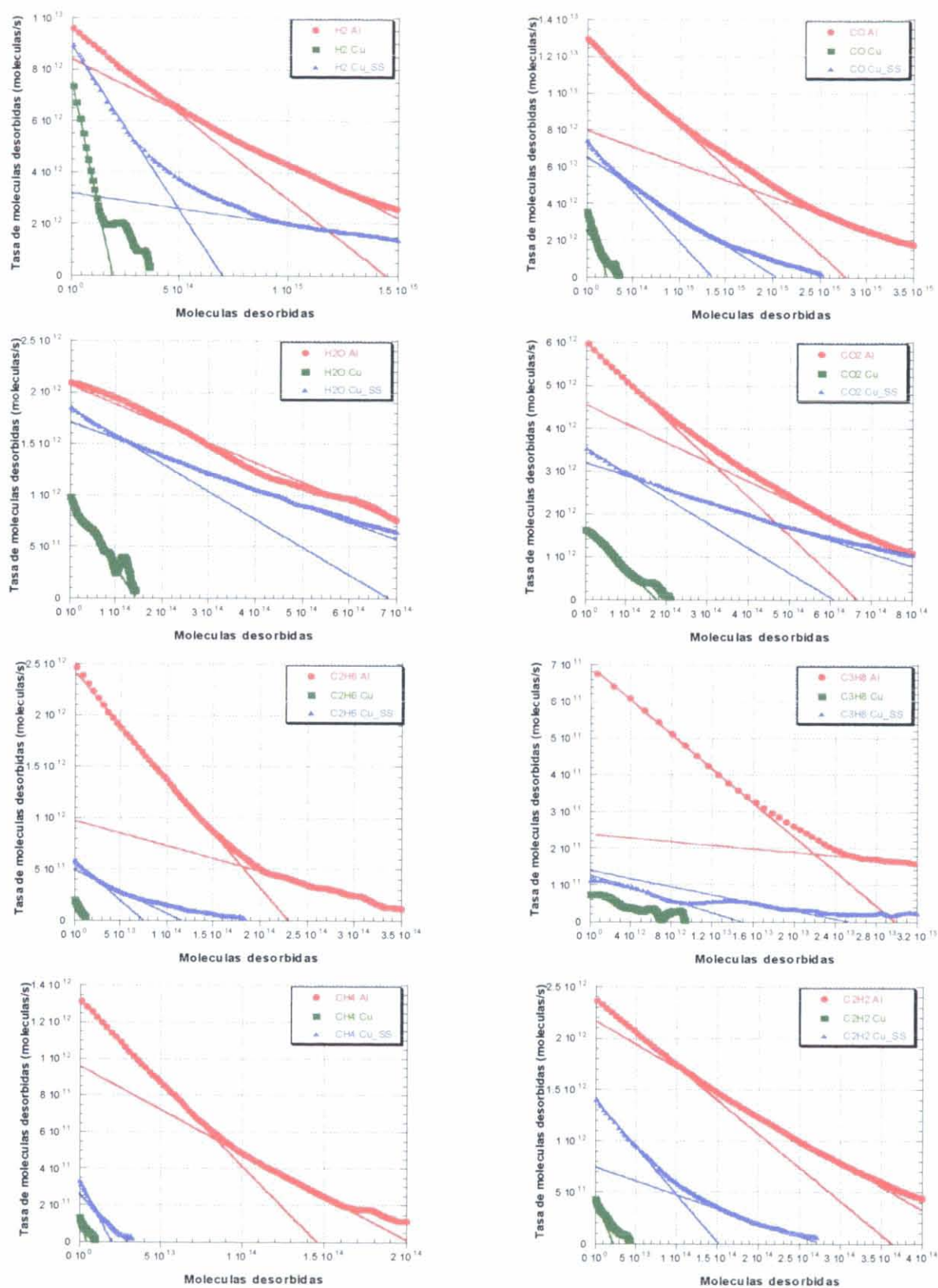


Figura 11. 5 Tasa de desorción en función de las moléculas desorbidas para Aluminio, Cobre y Cobre electro depositado en acero inoxidable en estado después de hornear a 200°C durante 24 horas con rectas:

Material	Estado	Secciones eficaces de desorción ($\times 10^{-15} \text{ cm}^2$)															
		H ₂		H ₂ O		CO		CO ₂		CH ₄		C ₂ H ₂		C ₂ H ₆		C ₃ H ₈	
		σ_1	σ_2	σ_1	σ_2	σ_1	σ_2	σ_1	σ_2	σ_1	σ_2	σ_1	σ_2	σ_1	σ_2	σ_1	σ_2
Aluminio	Como recibido	2,14	1,44	1,64	0,23	1,19	0,75	1,32	0,26	2,71	0,91	1,79	0,59	1,79	0,5	2,87	22,8
	Ciclo a 80°C	1,5	0,86	1,15	0,87	0,96	0,62	1,46	1	1,89	0,8	1,29	0,79	2,41	0,82	4,18	0,37
	Ciclo a 120°C	1,25	0,95	1,23	0,31	0,88	0,31	1,57	0,4	1,9	0,9	1,44	0,88	2,27	0,88	5,01	3,37
	Ciclo a 150°C	0,77	0,64	0,63	1,07	0,89		1,78	1,17	2,09	0,17	1,81	1,26	3,95	1,79	7,04	4
	Ciclo a 200°C	1,26	0,78	0,36		0,88	0,34	1,71	1,29	1,72	0,9	1,25	0,87	2	0,47	4,43	0,46
Cobre	Como recibido	2,39	1,03	0,43	0,25	1,03	0,54	1,47	0,77	2,02	0,99	1,38	0,86	1,39	0,56	2,32	0,42
	Ciclo a 80°C	1,98	2,34	1,17	0,89	1,38	0,51	1,55	0,47	2,4	1,1	2,11	1,07	2,26		3,01	
	Ciclo a 120°C	6,06	3,31	1,62		2,4	1,72	3,38	2,45	4,51	3,53	4,81	3,27	4,25		6,08	3,21
	Ciclo a 150°C	26	13	13,8	1,41	2,03	1,5	4,35	2,65	4,08		1,64	1,5	1,7	1,61	5,23	18
	Ciclo a 200°C	8,12		1,37		3,25	1,7	1,98		6,14	2,36	3,94	1,84	2,73			
Cobre/SS	Como recibido	1,84	0,26	0,32	0,06	0,83	0,51	1,7	0,63	2,28	0,76	1,66	0,34	0,83	0,33	1,45	0,18
	Ciclo a 80°C	1,66	0,82	0,47	0,58	1,08	0,83	1,27	0,73	1,86	0,69	1,31	0,89	1,21	0,21	2,88	1,75
	Ciclo a 120°C	2,34	1,7	0,12	0,47	1,11	0,54	1,48	0,87	2,49	1,76	1,44	0,35	1,47	0,33	2,91	0,41
	Ciclo a 150°C	1,55	0,97	0,35	0,33	0,83	1,99	4,11		1,14	0,76	1,17	0,63	0,57	0,59	2,41	1,25
	Ciclo a 200°C	2,5	0,24	0,53	0,32	1,06	0,63	1,13	0,59	3,26	1,71	1,81	0,53	1,52	0,84	1,68	1,08

Tabla 11.1 Secciones eficaces de desorción para Aluminio, Cobre OFHC y cobre OFHC electro depositado en acero inoxidable, en diferentes estados de preparación de la superficie.

Comparando con resultados de secciones eficaces totales de desorción para el carbono medidas en Tungsteno, Molibdeno, Tántalo y Níquel (Peña 1981; Peña, Dieball et al. 1981; Peña, Dieball et al. 1981; Peña, Dieball et al. 1981), a medida que el número de masa atómica del metal decrece, la variación de la sección eficaz con la energía de los iones incidentes es mayor. Pero las medidas realizadas por estos autores sólo se realizaron hasta una energía de iones de argón incidentes a 1 keV. En nuestro caso, si extrapolamos este comportamiento para los iones de argón a 3 keV y en el caso del aluminio y el cobre, la sección eficaz del aluminio será mas grande que para el cobre. Sin embargo esto solo es cierto para las muestras en estado 'as received' y para el H_2O , CO , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_6 y C_3H_8 . Cuando se han realizado los experimentos en las muestras 'as received', la presión residual de la cámara de análisis es mayor que en el resto de los estados de preparación de la superficie y por tanto se encontraran presenten en la superficie una mayor concentración de adsorbatos. Esto hace que los experimentos sean más similares a los reportados en la literatura, pues en estos experimentos exponen las superficies dosis altas del gas estudiado en cada caso y después bombardean las superficies con dosis de iones incidentes más bajas que las utilizadas en esta tesis, dando solamente un valor comparable a la primera sección eficaz obtenida en este trabajo.

12. MODELO DE ADSORCIÓN, DESORCIÓN Y REACCIONES DE SUPERFICIE

En este capítulo se discuten los resultados más sobresalientes desarrollados en los apartados anteriores y se configura el modelo de las especies adsorbidas y de las desorbidas por el bombardeo iónico. La obtención del modelo es de gran complejidad, pues hemos de tener en cuenta la presencia es fase volumen de hasta ocho gases. También hay que hacer notar que entre los gases presentes en el volumen y los gases finalmente desorbidos por el impacto de los iones de argón, es muy difícil fijar cuales son las especies realmente adsorbidas y los procesos de disociación-reacción que pueden tener lugar. A este respecto ha sido de gran importancia el análisis SIMS de iones negativos realizado en las superficie “as received”. Desafortunadamente, el sistema SIMS del CERN no permitió calentar las muestras, pero el comportamiento que experimentan las especies finalmente desorbidas a las diferentes temperaturas permite confirmar las propuestas del comportamiento en la “as received” que se discuten. Otro aspecto de este estudio es la discusión acerca de las secciones eficaces de la interacción que se han obtenido. La presencia de dos secciones eficaces bien diferenciadas permite dar evidencia del fenómeno de “recoil”, es decir de la implantación de los iones de argón con desorción de iones del material base Al y Cu con energía suficiente para intercambiar con los adsorbatos.

12.1 Composición del gas residual en la cámara de análisis

La composición del vacío residual se ha determinado mediante el modelo de análisis de espectros explicado en el capítulo 6. Es de esperar que con el tratamiento térmico del conjunto sistema-muestra, el vacío residual cambie con la temperatura correspondiente. Como ya se ha mencionado anteriormente, las medidas se ha realizado siempre a temperatura ambiente.

La cuantificación de la composición del vacío residual se presenta en valores absolutos en la tabla 12.1 y las proporciones relativas de cada gas en la figura 12.1. Estos resultados indican que el vacío residual al que se exponen las superficies de los materiales estudiados son, por orden de importancia, H_2O , H_2 , CO_2 y CO . Aunque también existen otras moléculas de hidrocarburos del tipo C_xH_y su contribución a la fase volumen es minoritaria pero importante, pues moléculas de esta clase son observadas en los resultados de la eficiencia de desor-

ción inducida por el impacto iónico. Como todas las muestras de los diferentes materiales estudiados se encuentran instaladas en el carrusel de la cámara de análisis de tal forma que durante los tratamientos térmicos todas las muestras están sometidas al mismo vacío residual.

Antes de realizar tratamiento térmico alguno, más del 90 % del gas residual consiste en H_2O , pero su concentración disminuye muy significativamente a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico. A partir de 80°C tiene lugar la mayor desorción de agua molecularmente adsorbida en las paredes internas del sistema, mientras que la posterior disminución a partir de 150°C puede deberse a la disminución de radicales OH y H en las superficies tanto del sistema como de las muestras, pues ambos se calientan simultáneamente, y su desorción como consecuencia de la reacción $\text{OH}+\text{H}$. La presión parcial del H_2 permanece prácticamente constante y a medida que la proporción de H_2O disminuye su concentración relativa aumenta. La presión de H_2 en los sistemas metálicos es imposible de eliminar, pues su mayor fuente proviene de H atómico disuelto en el material de las paredes. Es de esperar que la diferente composición del gas residual debe traducirse en una composición de adsorbatos diferente, como demuestran los resultados de la eficiencia de desorción presentados en el capítulo 9.

Estado del sistema:	Sin horneo	Después del tratamiento a 80°C	Después del tratamiento a 120°C	Después del tratamiento a 150°C	Después del tratamiento a 200°C
Gas:					
H_2O	$1,43 \cdot 10^{-8}$	$2,65 \cdot 10^{-10}$	$1,75 \cdot 10^{-10}$	$7,82 \cdot 10^{-11}$	$1,49 \cdot 10^{-10}$
H_2	$5,31 \cdot 10^{-10}$	$8,06 \cdot 10^{-11}$	$2,20 \cdot 10^{-10}$	$1,76 \cdot 10^{-10}$	$5,98 \cdot 10^{-10}$
CO_2	$2,00 \cdot 10^{-10}$	$4,02 \cdot 10^{-11}$	$4,72 \cdot 10^{-11}$	$2,37 \cdot 10^{-11}$	$7,77 \cdot 10^{-11}$
CO	$1,40 \cdot 10^{-10}$	$2,67 \cdot 10^{-11}$	$3,85 \cdot 10^{-11}$	$1,93 \cdot 10^{-11}$	$1,12 \cdot 10^{-10}$
CH_4	$6,77 \cdot 10^{-11}$	$7,48 \cdot 10^{-13}$	$1,48 \cdot 10^{-12}$	$1,55 \cdot 10^{-12}$	$5,36 \cdot 10^{-12}$
C_2H_6	$7,86 \cdot 10^{-11}$	$1,28 \cdot 10^{-12}$	$3,12 \cdot 10^{-12}$	$4,31 \cdot 10^{-12}$	$7,56 \cdot 10^{-12}$
C_3H_8	$3,50 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-12}$	$5,11 \cdot 10^{-12}$	$5,54 \cdot 10^{-12}$	$8,11 \cdot 10^{-12}$
C_2H_2	$4,13 \cdot 10^{-12}$	-	$7,75 \cdot 10^{-14}$	-	$4,21 \cdot 10^{-12}$
Ar	-	$6,75 \cdot 10^{-13}$	-	-	-

Tabla 12.1 Composición del gas residual en la cámara de análisis en cada estado de preparación de las superficies estudiadas.

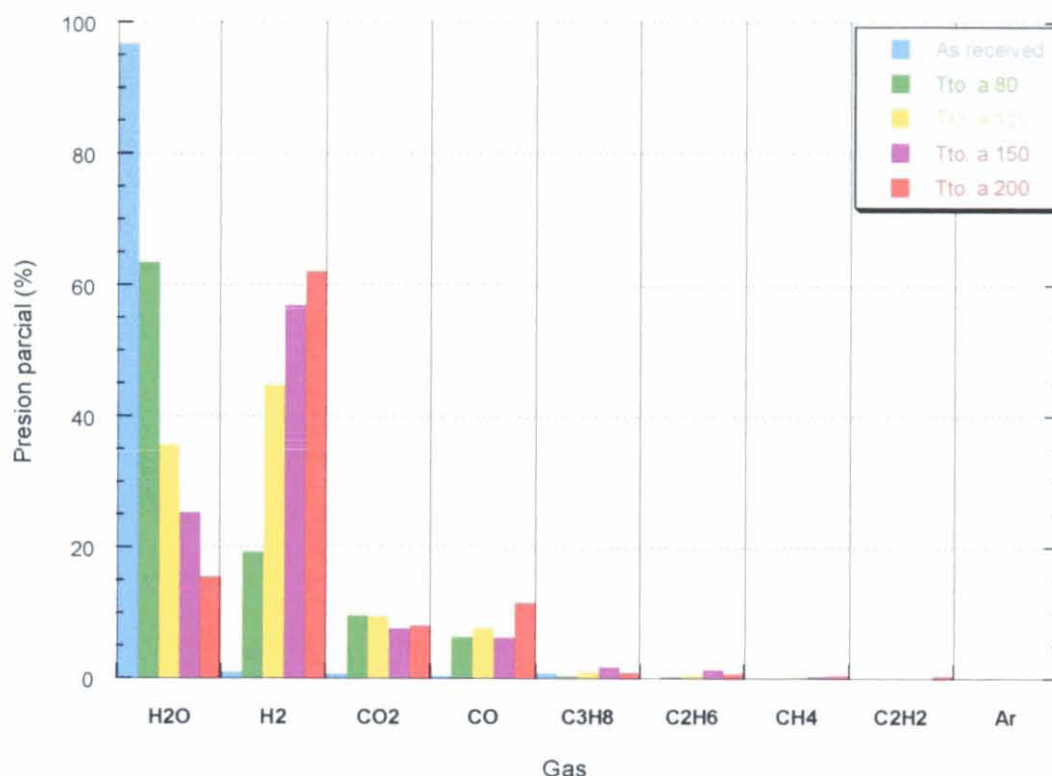


Figura 12.1 Composición relativa del gas residual en la cámara de análisis antes de realizar los experimentos de desorción en los diferentes materiales estudiados.

En definitiva se puede concluir que el tratamiento térmico del sistema reduce considerablemente la presión parcial de vapor de agua, pero no las de H_2 , CO , CO_2 . Los hidrocarburos C_xH_y muestran un crecimiento. Este crecimiento podría justificarse por la reacción del C y H que permanecen en las paredes.

12.2 Caracterización de las superficies

Los resultados obtenidos mediante las técnicas XPS y SIMS para cada material se presentaron en el capítulo 8, y son de gran importancia para construir el modelo de adsorción-desorción. Esos espectros han permitido proponer las posibles especies adsorbidas y su relación con las especies presentes en el vacío residual que son, en definitiva, la fuente de gases presentes en el superficie. Además, como la caracterización también se ha realizado en función de la dosis de iones de argón incidentes, también se discute la evolución que las especies inicialmente presentes experimentan como consecuencia del impacto iónico de argón o que posibles reacciones estimuladas por el bombardeo iónico pueden ocurrir.

12.2.1 Análisis XPS y SIMS del Cobre OFHC.

Los resultados de las medidas realizadas mediante las técnicas XPS y SIMS se presentaron en la sección 8.2. A partir de los espectros obtenidos por XPS, se ha obtenido la composición relativa de C, Cu y O en función de la dosis de iones incidentes de argón a 3 keV. Como muestra la figura 8.1, en el caso de muestras almacenadas varias semanas en presencia de la atmósfera ambiente, el análisis revela que en la superficie de cobre OFHC inicialmente se encuentra un porcentaje elevado de C y O comparado con el Cu. Los primeros cambios significativos se observan después de exponer la superficie a una dosis aproximadamente 1.10^{13} iones/cm². A la dosis máxima de impacto iónico de $5,8.10^{14}$ iones/cm² la concentración relativa del Cu es mucho mayor que la del C y O. Este resultado confirma la gran eficiencia del bombardeo iónico para desorber el C y sus posibles especies moleculares como CO y CO₂. Este comportamiento no supone ninguna novedad, pues es el comportamiento que se observa en todas las superficies analizadas mediante estas y otras técnicas de análisis de superficies. El oxígeno no es eliminado completamente debido, como veremos mas adelante que está en forma de óxido de cobre. En definitiva, se puede concluir que la mayor parte de los compuestos en que interviene el C se encuentran en la capa externa, sin que se excluya la posterior formación de complejos C_xH_y por reacciones de superficie inducidas por el bombardeo iónico a mayores dosis, debido a la adsorción de gases residuales conteniendo C, como se discutirá mas adelante. Es evidente que esta concentración inicial tan alta de C, O está relacionada con el dilatado tiempo de exposición a la atmósfera, pues la figura 8.3 muestra el mismo análisis APRA muestra que estuvieron muy poco tiempo expuestas.

La influencia del tratamiento térmico en la superficie del cobre OFHC se ha estudiado mediante la técnica XPS para el caso del calentamiento a 200°C durante 24 horas. El tratamiento térmico produce una disminución drástica en la concentración relativa de C y O en la superficie como puede observarse en la figura 8.7. Esta disminución es consecuencia de la desorción de especies conteniendo C a esta temperatura, principalmente especies CO adsorbidas o inducidas por el bombardeo en el estado llamado "as received". La sublimación de átomos de C es improbable. También se observa que el comportamiento del bombardeo iónico es similar al de las muestras 'as received'. Es decir, la variación en la composición relativa entre Cu, C y O ocurre para la misma dosis de iones acumulada. Esto indica que estos componentes de las superficies en estados 'as received' o después de los tratamientos térmicos, tienen un comportamiento similar con la dosis acumulada de iones incidentes, pues en am-

bos casos las variaciones en composición química de la superficie se producen a dosis de 1.10^{14} iones/cm². Según estos resultados la eficiencia de pulverización catódica para el cobre con iones de argón incidentes a 3 keV es prácticamente la misma en las muestras 'as received' que después del tratamiento térmico, cuyo valor es de 5 átomos/ion (Southern, Willis et al. 1963).

En la tabla 12.2 se han resumido los espectros SIMS de iones negativos mostrados en la figura 8.6, en el estado inicial, en decir a una pequeña dosis de iones acumulada de $1.6.10^{12}$ iones/cm² y para la dosis final de $6.8.10^{14}$ iones/cm². También se indican los posibles radicales moleculares o atómicos presentes en la superficie que dan lugar a esos iones negativos. Puede observarse como el bombardeo iónico induce un aumento de las moléculas C₂H₂ en la superficie de la muestra. Aumento que significativamente coincide con la aparición de Cu y CuO. Es de notar también la desaparición de las especies que producen C⁻, C₂⁻ que coincide con el comportamiento del C observado mediante XPS antes comentadas. Es también muy importante la desaparición del radical OH que puede tener su origen en enlaces O-H procedentes de la adsorción disociativa del H₂O, o de la disociación total H+O. Las apariciones de Cl y F están relacionadas con la presencia de estos contaminantes en las muestras y que es frecuente encontrar en la mayoría de los análisis de superficie. La creación de especies que dan lugar a los iones C₃H₆⁻ y el aumento de las que producen iones de C₂H₂⁻ después de dosis de bombardeo aproximadas a los 10^{15} iones/cm² indica que proceden de reacciones de superficie inducidas por la interacción de los iones de argón con especies conteniendo C y H. El H es liberado del sólido por el bombardeo iónico a través del proceso que hemos descrito como "recoil implantation" o retrodispersión de iones de argón, por el H₂ presentes en el vacío residual del sistema. Es también importante observar que las especies que producen O⁻ no desaparecen con el bombardeo iónico, tal como también se observa en los espectros XPS. Lo que indica que el O también se encuentra diluido en el sólido

12.2.2 Análisis XPS y SIMS del Cobre electro depositado

Los resultados obtenidos a partir de las medidas realizadas mediante las técnicas XPS y SIMS en las muestras de cobre electro depositado que se presentaron en el apartado 8.3 revelan una composición similar a la obtenida para las muestras de cobre. Esto era de esperar puesto que ambas técnicas analizan un espesor de las muestras mucho menor que el espesor de la capa de

cobre electro depositada. Los espectros SIMS negativo de estas muestras presentan el mismo comportamiento con la influencia de la dosis de iones incidentes con la ex

m/q	Dosis inicial ($1,6 \cdot 10^{12}$ iones/cm ²)		Dosis final ($6,8 \cdot 10^{14}$ iones/cm ²)	
	Ion	Molécula o radical	Ion	Molécula o radical
12	C ⁻	C	-	-
13	CH ⁻	CH	-	-
17	OH ⁻	OH	↓ OH ⁻	OH
19	-	-	F ⁻	F
24	C ₂ ⁻	C ₂	-	-
25	C ₂ H ⁻	C ₂ H	C ₂ H ⁻	C ₂ H _y
26	C ₂ H ₂ ⁻	C ₂ H	↑ C ₂ H ₂ ⁻	C ₂ H _y
35	Cl ⁻	Cl	↑ Cl ⁻	Cl
42	-	-	C ₃ H ₆ ⁻	C ₃ H _y
63	-	-	Cu	Cu
79	-	-	CuO	CuO

Tabla 12.2 Principales señales detectadas mediante la técnica de análisis de superficies SIMS en la superficie de cobre OFHC as-received. Los símbolos ↑ y ↓ indican el aumento o disminución de la intensidad relativa al O respectivamente.

cepción de que en las muestras de cobre cambia el valor de la dosis acumulada a la que se produce la variación de la composición relativa en los espectros. En este caso, la variación se produce a dosis algo más bajas de $1 \cdot 10^{13}$ iones/cm², mientras que en el cobre se observaba a dosis algo mayores. Esta variación radica en la diferencia observada en la eficiencia de pulverización catódica de ambos materiales. Después del tratamiento térmico a 200°C durante 24 horas, aunque los análisis XPS son similares, la eficiencia de desorción del cobre es menor que la del cobre electro depositado. Esto indica que la desorción de los adsorbatos no está únicamente relacionada con la eficiencia de pulverización del material sino que la re-adsorción del gas residual y las reacciones de formación de adsorbatos inducidas por el bombardeo iónico también influyen en el aumento de la eficiencia de desorción.

12.2.3 Análisis XPS y SIMS del aluminio

A partir de los resultados obtenidos mediante la técnica SIMS en muestras de aluminio presentadas en el apartado 8.4, hemos resumido los iones negativos detectados y los radicales de superficie de donde proceden como indica la tabla 12.3. El análisis de los espectros obtenidos mediante la técnica XPS también presentados en el apartado 8.4 muestran que la dependencia con la dosis de la composición relativa de las especies C y O es diferente en el caso de las muestras 'as-received' y después del tratamiento térmico, figuras 8.14 y 8.17 respectivamente. Para el aluminio 'as-received' la señal de O aumenta ligeramente con la dosis de iones incidentes de argón, mientras que en el caso de la muestra tratada a 200°C permanece prácticamente constante. En cuanto a la señal de C, para las muestras 'as received' la tasa de disminución con la dosis es mayor que para las muestras después del tratamiento térmico, tal como también ocurría en el caso de las muestras de Cu. Además, estas variaciones en la composición superficial se producen a dosis de iones de argón diferentes, pues mientras en el caso del aluminio 'as-received' se produce a dosis de 1.10^{13} e en el aluminio tratado se produce a dosis algo mayores.

Por otra parte, la tasa de pulverización del aluminio es más elevada que la del cobre, entonces los átomos del material son eyectados a dosis más bajas y la superficie queda antes 'limpia' de adsorbatos. Como se observa en los resultados de la figura 10.2, la eficiencia de desorción para cada gas en el aluminio decrece más rápidamente. Como ya se ha comentado anteriormente, la eficiencia de pulverización del material no es el único factor determinante en la eficiencia de desorción de los adsorbatos, pero si es consecuencia de una tasa de pulverización mayor y, por tanto, que se alcance más rápidamente el equilibrio final observada en todos los resultados para dosis mayores que 1.10^{15} iones/cm².

A partir de los espectros SIMS negativos se obtiene un análisis cualitativo de las especies que existen a muy baja dosificación y después de una dosis de 2.10^{15} iones/cm² en la superficie del aluminio 'as-received'. En la tabla 12.3 se resumen los iones negativos detectados y la especie que se propone asociada a estas señales. Es interesante señalar la aparición de intensidades correspondientes a los óxidos de silicio SiO_2 y SiO_3 que tienen su origen en el baño de limpieza y que no son eliminados por el aclarado a que se someten. Estos óxidos no se observaron en el caso de Cu y Cu electro depositado aunque estuvieron sometidas al mismo proceso de aclarado. Es de notar la gran estabilidad que presentan estos óxidos de silicio

con el bombardeo iónico. Es importante también la observación de que los óxidos de silicio no aparecen hasta que el C ha desaparecido, confirmado que proviene de la adsorción de especies de la fase gas conteniendo C. Es importante señalar el diferente comportamiento del $C_2H_2^-$ en el Al respecto del cobre en la señal 26. Mientras que en el Cu este radical aumenta con la dosis de iones acumulada, en el caso del Al su intensidad es mucho menor y no varía con la dosis de iones acumulada, como se observa en la figura 8.16. la justificación más plausible es que en el aluminio la tasa de formación de las especies $C_2H_2^-$ iguala a su tasa de desorción estimulada por los iones de argón.

m/q	Dosis inicial ($3 \cdot 10^{12}$ iones/cm ²)		Dosis final ($2 \cdot 10^{15}$ iones/cm ²)	
	Ion	Molécula	Ion	Molécula
12	C ⁻	C	-	-
13	CH ⁻	CH _y	-	-
16	O ⁻	O ₂	O ⁻	O ₂
17	OH ⁻	H ₂ O	↓ OH ⁻	H ₂ O
19	F ⁻	F	↑ F ⁻	F
24	C ₂ ⁻	C ₂ H _y	↓ C ₂ ⁻	C ₂ H _y
25	C ₂ H ⁻	C ₂ H _y	↓ C ₂ H ⁻	C ₂ H _y
26	C ₂ H ₂ ⁻	C ₂ H _y	C ₂ H ₂ ⁻	C ₂ H _y
35	Cl ⁻	Cl	↑ Cl ⁻	Cl
43	-	-	C ₃ H ₇ ⁻	C ₃ H _y
60	-	-	SiO ₂	SiO ₂
76	-	-	SiO ₃	SiO ₃

Tabla 12. 3 Principales señales detectadas mediante la técnica de análisis de superficies SIMS en la superficie de aluminio as-received. Los símbolos ↑ y ↓ indican el aumento o disminución de la señal respectivamente.

Del análisis de las muestras de Al podemos concluir las eficiencias de sorción por el bombardeo de iones es mayor que en el Cu y Cu electrodepositado. Mientras que en el Cu las especies de superficie C_2H_2 disminuyen con el bombardeo iónico, no ocurre así en las muestras de Al. Otro comportamiento que se ha podido explicar en la formación de óxidos de Si en el Al y no en el Cu, así como que no se observen óxidos de Al, al menos hasta las dosis máximas de bombardeo iónico utilizadas.

12.3 Eficiencia y sección eficaz de desorción

En los diferentes materiales estudiados se han observado características muy similares en el comportamiento de la eficiencia de desorción parcial de cada gas con la dosis de iones acumulada y con el tratamiento térmico. La eficiencia para cada material en función del estado de la superficie y la comparación de los resultados entre los diferentes materiales estudiados se presentaron en los capítulos 9 y 10.

Como se observa en las figuras 9.2 y 9.6 en las muestras de cobre y cobre electrodpositado 'as-received' el valor de la eficiencia de desorción del H_2O es el mayor, le siguen en importancia el H_2 , CO y CO_2 y, por último, las especies C_xH_y que presentan los valores de eficiencia más bajos. Esta orden se corresponde prácticamente con la composición del gas residual en la cámara de análisis antes de realizar los experimentos de bombardeo. Lo que indica su positiva adsorción sobre la superficie. Aunque no se ha dispuesto de valores de los coeficientes de captura para estos gases en las superficies de Al y Cu , se conoce que para el CO , H_2 es de 0,35 y 0,18 respectivamente, en la superficies de wolframio (Becker 1958). Asumiendo valores similares para las superficie de Al y Cu se justificaría la gran cantidad de especies de C observadas por XPS y SIMS. Entre los valores de la eficiencia de desorción del H_2 , CO y CO_2 no hay diferencias importantes, pero si se observa un comportamiento diferente en la disminución mas rápida del CO_2 con la dosis de iones acumulada. Este fenómeno se explica en base al modelo presentado en esta investigación: proponemos que el CO_2 se adsorbe en la superficie como CO y O . La interacción de los iones de argón con el material induce la recombinación de estas especies y su desorción como CO_2 y al mismo tiempo la desorción del CO . Esto supone que la formación de CO_2 disminuye más rápidamente que la formación de CO . Después de los tratamientos térmicos se observa una disminución en los valores de la eficiencia de desorción. Esta disminución también se corresponde con la disminución las correspondientes moléculas adsorbidas. La eficiencia de desorción del H_2O es la más afectada por los tratamiento térmicos, seguida por la eficiencia del CO_2 . Es obvio que este decrecimiento de la eficiencia del H_2O y CO_2 está relacionado con la disminución de la concentración de agua en la superficie.

Es muy interesante el comportamiento observado en la figura 9.4 para la eficiencia de desorción en las muestras de aluminio 'as received' del H_2O . Para dosis iniciales menores que $8 \cdot 10^{15}$ iones/ cm^2 la eficiencia decrece de forma similar a la del resto de los gases, pero, des-

pués, crece nuevamente. Según los resultados de SIMS antes discutidos, a partir de $2 \cdot 10^{15}$ iones/cm² han disminuido muy significativamente los radicales OH, mientras que el H sigue estando en la superficie. Hay que hacer notar que la eficiencia de desorción para el H⁻ en el SIMS negativo es muy baja, razón por la cual sólo se observan trazas en el espectro. El bombardeo iónico comunica energía a los átomos de H y O que, al llegar a la superficie reaccionan como $O + 2H \rightarrow H_2O$ con el agua pasando a la fase gas por el bombardeo iónico.

Para los tres materiales estudiados y en todos los estados de preparación de las superficies se ha detectado la desorción de gases C_xH_y . Estos gases, a excepción del C_3H_8 , no se encuentran en cantidades significativas en la composición del gas residual de la cámara de análisis. Puesto que el SIMS negativo no revela la presencia de estas moléculas, se ha de admitir que los gases desorbidos lo son por reacciones de superficie inducidas por el impacto de los iones, en forma similar a lo que se ha propuesto en el caso del CO_2 y el H_2O . El impacto de los iones induce la recombinación de las especies C^- , H^- , CH^- , C_2^- y $C_2H_2^-$ que son desorbidas como CH_4 , C_2H_6 , C_2H_2 y C_3H_8 .

En todos los resultados de la eficiencia de desorción se observa un decrecimiento rápido para las dosis de bombardeo iniciales y, después, se mantiene constante. Este equilibrio se corresponde con la igualdad entre las tasas de formación de la especie desorbida en la superficie y su desorción por el impacto iónico. La presencia del gas residual alimenta la superficie de las especies moleculares que intervienen en la reacción y formación del producto final. Esta hipótesis supone que las especies adsorbidas no permanecen, al menos en su totalidad, como tales especies de la fase volumen. Aquellas especies que son equivalentes en la fase de superficie y volumen, le sería de aplicación la teoría expuesta en el capítulo 2, sobre el equilibrio entre la tasa de adsorción y la de desorción por bombardeo iónico. De otra forma tendríamos que disponer de las tasas de formación de los compuestos de superficie que dan lugar a la desorción de las especies detectadas, cálculo que no se puede realizar en base a la complejidad de los gases observados tanto en la fase volumen como de superficie. Sólo sería posible con superficies bien definidas y utilizando gases puros. La teoría de las reacciones inducidas en la fase superficial también se sustenta por el hecho de que se ha tratado de determinar el coeficiente de captura de la especie correspondiente obteniéndose valores muy superiores a la unidad, valores imposibles de justificar en base a la cinética de la adsorción-desorción. La dosis de iones incidentes correspondiente al estado estable en las señales de eficiencia del argón es aproximadamente $3 \cdot 10^{15}$ iones/cm² para el cobre y $6 \cdot 10^{15}$ iones/cm² para el alumi-

nio. Se ha calculado el espesor de material pulverizado para estas dosis a partir de las eficiencias de sputtering de los iones de argón a 3 keV en el cobre (5 átomos/ion (Southern, Willis et al. 1963)) y el aluminio (6 átomos/ion (Weijsenfeld 1967)) y los parámetros de red de estos materiales. Para el cobre hemos obtenido un valor de 31 Å y para el aluminio 54 Å. Por otra parte, utilizando el código de simulación TRIM (Biersack and Haggmark 1980) el rango de iones en estos materiales es de 28 y 56 Å para el cobre y el aluminio respectivamente. Esto demuestra que las medidas de eficiencia de desorción realizadas en esta tesis alcanzan un valor estable cuando los iones de argón arrancan las primeras monocapas del material hasta llegar a un espesor del material donde se encuentra la mayor concentración de iones de argón implantados.

Según se ha discutido anteriormente debido a que se encuentran expuestos a una misma composición del vacío residual las diferencias entre las eficiencia de desorción dependen de la diferencia entre la cantidad de gas adsorbida en las superficies. Sin embargo, la sección eficaz de desorción en cada material en el estado as-received no depende de la cantidad de gas adsorbida y además implícitamente se encuentra el efecto de la dosis de iones acumulada. Es decir, la sección eficaz de desorción será mayor cuando las especies se desorban más rápidamente en función de la dosis de iones incidentes.

Los resultados obtenidos para las secciones eficaces se han presentado en el capítulo 11. Según el modelo propuesto, la interacción de iones en el material induce la desorción y la recombinación de las especies para su posterior desorción. Entonces las secciones eficaces obtenidas corresponden a la de la especie final formada y que pasa a la fase gas. Como se ha observado en casi todas las figuras del capítulo 16, existe un cambio en la pendiente de la sección eficaz de ionización. El comportamiento de la sección eficaz de desorción en los materiales estudiados, en función de la temperatura del tratamiento térmico, muestra un comportamiento diferente entre el aluminio y el cobre y cobre OFHC. En el caso del aluminio la sección eficaz disminuye con la temperatura del tratamiento, excepto en el caso del CO₂.

El cambio de pendiente en la sección eficaz antes mencionado puede explicarse en base a la desorción inducida por la retrodispersión de los iones incidentes (Taglauer, Heiland et al. 1980)

Los valores obtenidos para la secciones eficaces se encuentran comprendidos entre 26 y $0,18 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$, que se encuentran comprendidos en los valores que se han descrito en la bibliografía que no superan los 10^{-14} cm^2 .

En definitiva los valores de las secciones eficaces de ionización se encuentran por debajo de 10^{-14} cm^2 , que es el valor máximo que puede obtenerse teóricamente. No existen diferencias muy marcadas entre los diferentes gases y superficies, aunque después del tratamiento a 200°C , el Cu presenta una sección eficaz de ionización casi cuatro veces mayor.

12.4 Modelo de adsorción, desorción y reacciones de superficie

El mecanismo de desorción estimulada por iones para las especies adsorbidas en la superficie es similar al mecanismo responsable de la pulverización catódica de los átomos del sólido en este campo de energías de iones incidentes, es decir, el ión incidente penetra en el sólido y es reflejado por los átomos de la red, en su trayectoria hacia la superficie choca con las moléculas adsorbidas en la superficie y les transmite la energía necesaria para que pasen a la fase gas. Igualmente la colisión del ión incidente transmite energía suficiente a un átomo de la red del sólido y a su vez este átomo del sólido colisiona con la molécula adsorbida transmitiéndole energía suficiente para inducir su desorción. Estos mecanismos se reflejan en la Figura 12. 2.

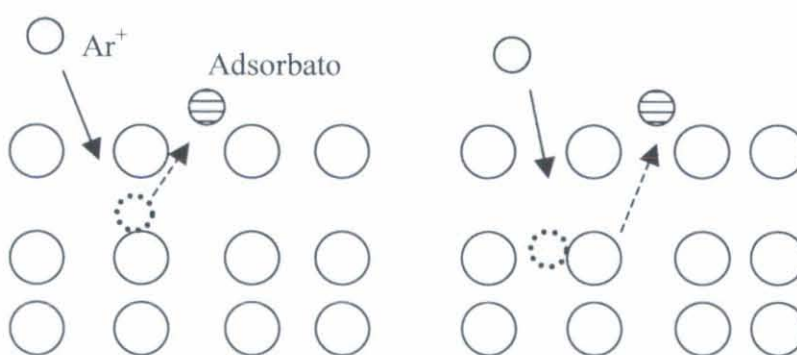


Figura 12. 2 Representación gráfica de los mecanismos de desorción de las moléculas adsorbidas

Este mecanismo refleja la desorción estimulada por iones de argón de 3 keV de energía incidente de las moléculas adsorbidas en la superficie, pero algunas especies no se encuentran en la superficie en el mismo estado en el que son desorbidas y detectadas en la fase gas. Las especies adsorbidas en la superficie, son:

OH, H, C, CH, CO, O, C₂H y C₂H₂

cuando un ión incidente produce una cascada de átomos en el sólido, se inducen reacciones superficiales que forman los productos finales observados en la fase volumen

H₂O, H₂, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₆ y C₃H₈

La diferencia observada entre el Al y Cu puede explicarse porque la interacción de iones con la superficie induce la formación de grupos C₂H₂ en la superficie cuando la adsorción del hidrógeno es disociativa y en la superficie la población de H es suficiente para su recombinación. Esto explica que la interacción de iones de argón en el cobre induce un aumento de la señal de este ión C₂H₂ en la superficie. En el caso del aluminio la adsorción del H₂ no responde al mismo mecanismo y no se encuentran en la superficie suficientes H para que se promueva la recombinación en grupos C₂H₂, pues como se ha observado en los espectros SIMS la señal de estos iones negativos no aumenta con la dosis de iones de argón acumulada.

En el mismo estado de preparación de los materiales y para las dosis iniciales, la eficiencia de desorción depende de la composición del gas residual al que se han expuesto los materiales. El bombardeo con iones de la superficie induce la desorción y la despoblación de especies adsorbidas, y por tanto la eficiencia de desorción disminuye con la dosis incidente. Al mismo tiempo dos fenómenos entran en competición con la desorción de los adsorbatos. Por una parte las moléculas de la fase gas siguen llegando a la superficie y son readsorbidas con energía de enlace diferente a la inicial puesto que la superficie es modificada drásticamente por la interacción de los iones. Por otra parte, la interacción de iones en el material induce la recombinación de las especies adsorbidas y la formación de moléculas H₂O, H₂, CO₂ y C_xH_y. Los fenómenos de desorción, adsorción y formación adsorbatos llegan a una situación de equilibrio cuando la superficie del material se encuentra en una situación de coeficiente de captura constante. Esto sucede cuando la superficie se encuentra saturada por los iones de argón incidentes.

Ya hemos indicado la complejidad del sistema adsorbato-superficie debido a la gran cantidad de moléculas presentes tanto en la fase gas, figura 12.1, como en las moléculas desorbidas y en las especies moleculares y radicales indicados en las figuras 12.2 y 12.3. Según estos resultados proponemos un modelo de adsorción-desorción en la fase inicial del bombardeo iónico siguiente:

Modelo de adsorción:

FASE GAS	PROBABLE ADSORBATO		OBSERVACIÓN
$(\text{H}_2\text{O})_{\text{gas}}$	$(\text{O-H})_{\text{ads}}$	H_{ads}	SIMS
	O_{ads}	H_{ads}	SIMS, XPS
$(\text{CO})_{\text{gas}}$	C_{ads}	O_{ads}	SIMS, XPS
$(\text{H}_2)_{\text{gas}}$	H_{ads}	H_{ads}	Es disociativa en todos los metales
$(\text{CO}_2)_{\text{gas}}$	C_{ads}	2O_{ads}	SIMS, XPS
$(\text{CH}_4)_{\text{gas}}$	$(\text{CH})_{\text{ads}}$	3H_{ads}	SIMS
$(\text{C}_2\text{H}_2)_{\text{gas}}$	$(\text{C}_2\text{H})_{\text{ads}}$	H_{ads}	SIMS
$(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{gas}}$	$(\text{C}_2\text{H}_2)_{\text{ads}}$	4H_{ads}	SIMS
	$(\text{C}_2\text{H})_{\text{ads}}$	5H_{ads}	SIMS
$(\text{C}_3\text{H}_8)_{\text{gas}}$	$(\text{C}_2\text{H}_2)_{\text{ads}}$	6H_{ads}	SIMS
	$(\text{C}_2\text{H})_{\text{ads}}$	7H_{ads}	SIMS

El modelo más probable de desorción de los complejos moleculares observados

H_2	H_2O	CO	CO_2	CH_4	C_2H_2	C_2H_6	C_3H_8
--------------	----------------------	-------------	---------------	---------------	------------------------	------------------------	------------------------

ha de basarse en las especies moleculares adsorbidas y reacciones de superficie inducidas por el bombardeo iónico. Así, proponemos el siguiente modelo de desorción:

FASE ADSORBIDA			PRODUCTO FINAL	MOLÉCULA DESORBIDA
$(\text{O-H})_{\text{ads}}$	+	H_{ads}	$(\text{H}_2\text{O})_{\text{ads}}$	$(\text{H}_2\text{O})_{\text{gas}}$
O_{ads}	+	2H_{ads}	$(\text{H}_2\text{O})_{\text{ads}}$	$(\text{H}_2\text{O})_{\text{gas}}$
H_{ads}	+	H_{ads}	$(\text{H}_2)_{\text{ads}}$	$(\text{H}_2)_{\text{gas}}$
C_{ads}	+	O_{ads}	$(\text{CO})_{\text{ads}}$	$(\text{CO})_{\text{gas}}$
C_{ads}	+	2O_{ads}	$(\text{CO}_2)_{\text{ads}}$	$(\text{CO}_2)_{\text{gas}}$
C_{ads}	+	4H_{ads}	$(\text{CH}_4)_{\text{ads}}$	$(\text{CH}_4)_{\text{gas}}$
$(\text{CH})_{\text{ads}}$	+	3H_{ads}	$(\text{CH}_4)_{\text{ads}}$	$(\text{CH}_4)_{\text{gas}}$
$(\text{C}_2\text{H})_{\text{ads}}$	+	H_{ads}	$(\text{C}_2\text{H}_2)_{\text{ads}}$	$(\text{C}_2\text{H}_2)_{\text{gas}}$
$(\text{CH})_{\text{ads}}$	+	$(\text{CH})_{\text{ads}}$	$(\text{C}_2\text{H}_2)_{\text{ads}}$	$(\text{C}_2\text{H}_2)_{\text{gas}}$
$(\text{C}_2\text{H}_2)_{\text{ads}}$	+	4H_{ads}	$(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{ads}}$	$(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{gas}}$
$(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{ads}}$	+	$\text{C}_{\text{ads}} + 2\text{H}_{\text{ads}}$	$(\text{C}_3\text{H}_8)_{\text{ads}}$	$(\text{C}_3\text{H}_8)_{\text{gas}}$

Cuando la superficie es sometida a dosis mas elevadas de bombardeo se detectan radicales C_3H_7 en la superficie y cuando no se observan radicales del C y CH. En este caso se produce una reacción intermedia:



El radical CH_2 se formaría por bombardeo iónico de radicales de superficie antes señalados CH_y

13. CONCLUSIONES

En esta tesis se han determinado, por primera vez, los valores de la eficiencia de desorción del H_2 , H_2O , Ar, CO, CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_6 y C_3H_8 estimulada por iones de argón de 3 keV de energía incidente en superficies de materiales técnicos, aluminio, cobre OFHC y cobre electro depositado en acero inoxidable en 5 estados de preparación de las muestras: 'as received', y después de 24 horas de un tratamiento térmico a 80°C, 120°C, 150°C y 200°C. El estudio se ha realizado a temperatura ambiente y en función de la dosis de iones incidentes.

La tasa de moléculas desorbidas en función del número total de moléculas desorbidas se ha utilizado para determinar la sección eficaz de desorción de los iones de argón a 3 keV, para el H_2 , H_2O , CO, CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_6 y C_3H_8 en estos materiales y estados de preparación de las superficies. Se han determinado dos secciones eficaces de desorción, y se han relacionado con la teoría propuesta por Winter y Sigmund en 1974. La primera corresponde a la desorción inducida por los iones incidentes con los adsorbatos y la segunda corresponde a la desorción inducida por los iones de retroceso. Los valores obtenidos para estas secciones eficaces están en completo acuerdo con los que se han publicado hasta el presente en otros trabajos.

Se ha realizado la caracterización de las superficies mediante las técnicas de análisis XPS y SIMS, y en función de la dosis de iones de argón de 3 keV incidentes en las muestras. La técnica XPS se ha utilizado para caracterizar las superficies 'as received' y después del tratamiento a 200°C durante 24 horas, mientras que la técnica SIMS sólo se ha utilizado para el estudio de las superficies 'as received'.

La desviación estándar en los resultados de la eficiencia de desorción, obtenidos para varias muestras del mismo material en condiciones 'as received', no supera el 30%. La incertidumbre para los resultados de la eficiencia de desorción de un gas, es del 10% y para la sección eficaz de desorción es del 8%.

Los valores obtenidos para **la eficiencia de desorción** de los materiales estudiados **dependen de la composición del gas residual** al que han sido expuestos antes de realizar los experimentos. Como consecuencia de los tratamientos térmicos realizados en el sistema cambia la composición residual del gas y este cambio se refleja en la variación en la eficiencia de desorción de los diferentes gases desorbidos en los materiales estudiados.

Los resultados obtenidos muestran la **variación de la eficiencia de desorción con la dosis de iones incidentes**. A este respecto se concluye que:

- (1) La **influencia más importante** corresponde al **H₂O en el aluminio ‘as received’**. Para una dosis inicial de $2 \cdot 10^{13}$ iones/cm² la eficiencia de desorción del H₂O en el aluminio ‘as received’ es de 3,5 moléculas/ion, y después de una dosis acumulada de iones incidentes de $8 \cdot 10^{14}$ iones/cm², se obtiene un valor de 0,3 moléculas/ion.
- (2) Por el contrario, **la eficiencia de desorción menos influencia** por la dosis es la del **C₃H₈ en el cobre electro depositado, después del tratamiento térmico a 200°C durante 24 horas**, para la dosis inicial de $2 \cdot 10^{13}$ iones/cm² tiene un valor de 0,05 moléculas/ion y después de una dosis de iones acumulada de $1 \cdot 10^{16}$ iones/cm² la eficiencia es de 0,03 moléculas/ion.

Por otra parte, **la mayor eficiencia de desorción corresponde a la del H₂O** en el caso de las muestras **‘as received’**; el valor máximo encontrado para esta molécula corresponde al cobre electro depositado, que tiene un valor de **10 moléculas/ion** para la **dosis inicial de $2 \cdot 10^{13}$ iones/cm²**. Los valores de eficiencia de desorción varían entre ese valor máximo y el **valor mínimo** que corresponde al caso de la eficiencia del **C₂H₆ en el cobre después del tratamiento térmico durante 24 horas a 200°C**, para una **dosis de $3,6 \cdot 10^{15}$ iones/cm²** se obtiene un valor de **0,012 moléculas/ion**.

Entre los materiales estudiados, **el aluminio presenta la menor eficiencia de desorción total en el estado ‘as received’**, pero **después de un tratamiento térmico a 200°C durante 24 horas**, es **el cobre OFHC** quien presenta una mayor reducción y la menor eficiencia total de desorción. Este resultado es fundamental para el diseño de las cámaras de

vacío de un sistema expuesto a bombardeo iónico con limitaciones en cuanto a su calentamiento.

La eficiencia de desorción en los tres materiales en estado 'as-received' muestra que **la desorción del H₂O es la más perjudicial para la estabilidad de los sistemas de vacío**. Para disminuir esta eficiencia de desorción es necesario el calentamiento de las muestras durante 24 horas. En el caso del cobre y del cobre electro depositado el calentamiento a 120°C reduce la eficiencia del H₂O a valores inferiores a los del H₂, CO y CO₂, pero como es lógico, la mayor disminución del H₂O se observa a la mayor temperatura de calentamiento, i.e. a 200°C. En el caso del aluminio, la desorción del H₂O disminuye por debajo del H₂ y del CO cuando se realiza el tratamiento térmico a 80°C, pero también es reducida en mayor medida después del tratamiento a 200°C.

En la determinación de la sección eficaz de desorción se ha llegado a resultados en los que se revelan **dos secciones eficaces de desorción**. La primera sección eficaz se asocia a las moléculas desorbidas por las colisiones de los iones incidentes con el material, que son atrapados después de la interacción con el material. Mientras que la segunda sección eficaz se asocia a la desorción inducida por los iones retro dispersados. Los valores obtenidos están en el intervalo **de 26 a 0,12 x 10⁻¹⁵ cm²**. Para la primera sección eficaz se han obtenido valores mayores que para la segunda, esto indica que, para los iones de argón incidiendo a 3 kV, el primer tipo de colisión entre el ion incidente y los adsorbatos es el responsable de la una mayor desorción de moléculas.

El estudio del estado de las superficies mediante las técnicas de caracterización SIMS y XPS en función de la dosis se relacionan con el estado de las especies desorbidas cuando se encuentran adsorbidas en la superficie. La caracterización mediante la técnica XPS en las superficies 'as received' y después del tratamiento térmico a 200°C durante 24 horas, en ambos casos en función de la dosis acumulada de iones incidentes de argón a 3 kV, proporciona la composición química de C, O, Si, Al y Cu en función de la dosis y del estado de la superficie. En el caso del cobre y cobre electro depositado se ha observado que la composición química de la superficie varía fuertemente con la dosis y el tratamiento térmico. Mientras que en el aluminio el tratamiento térmico y la dosis afectan principalmente a la concentración de C en la superficie, al mismo tiempo que aumenta la del Al y apenas influye en el O y el Si.

Los resultados obtenidos a partir de los espectros XPS en las superficies se muestran en la siguiente figura:

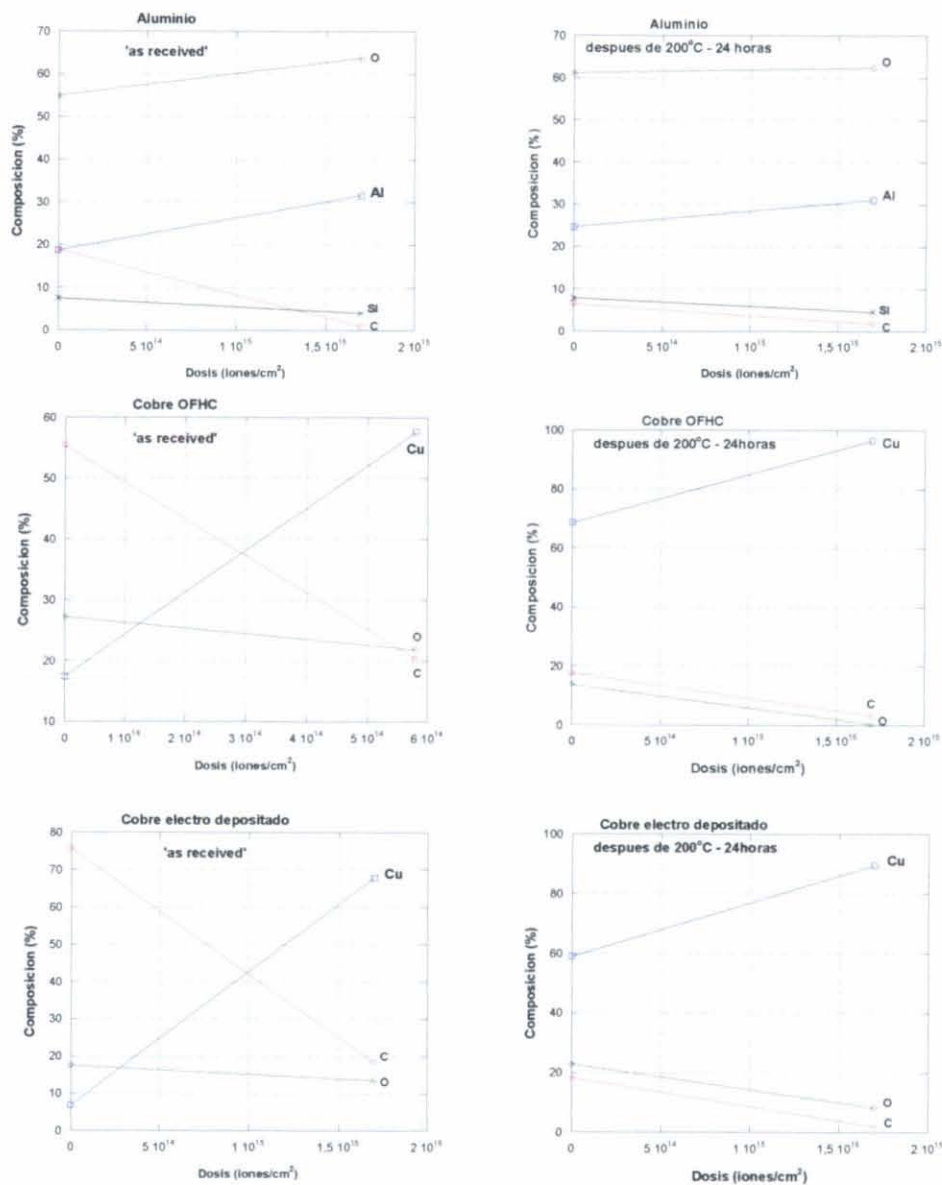


Figura 13. 1 Resultados de la composición superficial de los materiales estudiados obtenidos a partir de los espectros XPS.

La combinación de los resultados de la eficiencia de desorción y los obtenidos mediante la técnica XPS llevan a la conclusión de que el tratamiento térmico a 200°C disminuye más eficazmente la eficiencia de desorción total en el cobre que en el aluminio como consecuencia de una disminución más importante de la capa de óxido en el cobre que en el aluminio.

El aumento de la eficiencia de desorción del H₂O en las muestras de aluminio 'as received' se debe a la recombinación de O y OH inducida por el bombardeo iónico.

La técnica SIMS se ha utilizado solamente en las muestras 'as received', por limitaciones del sistema experimental para el calentamiento de las muestras. El estudio de la influencia de la dosis de iones incidentes en las señales detectadas de iones negativos proporciona información acerca de las especies adsorbidas en la superficie.

En el caso del cobre y en el cobre electro depositado se ha detectado un crecimiento en la señal SIMS correspondiente al ion negativo C₂H₂. Este comportamiento no se ha observado en el caso del aluminio. Como conclusión, la reacción superficial que da lugar a la formación de adsorbatos C_xH_y es mayor en el cobre.

La desorción estimulada por iones se produce como consecuencia de las colisiones de los iones incidentes de argón con los átomos del material estudiado. El fenómeno de desorción de adsorbatos se debe principalmente a la interacción de los iones de retroceso y a las cascadas de átomos del material inducidas por los iones incidentes. La interacción de los iones induce la recombinación de las especies adsorbidas y su posterior desorción. En base a la investigación desarrollada en este trabajo, se ha propuesto un modelo de adsorción de las especies detectadas en el vacío residual de la cámara de análisis, así como su desorción y reacciones de superficies estimuladas por los iones incidentes.

BIBLIOGRAFIA

- Achard, M.-H. (1976). Desorption des gaz induite par des electrons et des ions de l'acier inoxydable, du cuivre OFHC, du titane et de l'aluminium purs. Geneva, CERN.
- Achard, M.-H., R. Calder, et al. (1978). "The effect of bakeout temperature on the electron and ion induced gas desorption coefficients of some technological materials." Vacuum **29**(2): 53-65.
- Alpert, D. (1958). Handbuch de Physik **12**: 609.
- Angerth, B., F. Bernitelli, et al. (1995). The Large Hadron Collider Vacuum System. Geneva, CERN.
- Angerth, B., F. Bernitelli, et al. (1994). The Cold vacuum system of the Large Hadron Collider. Geneva, CERN.
- Baragiola, R. A. (1984). "Ion-induced desorption of surface contaminants." J. Nucl. Materials **126**(3): 131-316.
- Barnard, J. C., I. Bojko, et al. (1996). Desorption of H₂ and CO₂ from Cu by H₂⁺ and Ar⁺ Ion Bombardment. Geneva, CERN.
- Bastasz, R. (1984). "Summary abstract: ion impact desorption mechanisms-the role of the substrate." J. Vac. Sci. Technol. A **2**(2): 638.
- Bauer, W. (1978). "Surface processes in plasma wall interactions." Journal of Nuclear Materials **76&77**: 3-15.
- Bayard, R. T. and D. Alpert (1950). Rev. Scient. Instrum **21**: 571.
- Bayard, R. T. and D. Alpert (1950). "Extension of the low pressure range of the ionization gauge." Rev. Sci. Instrum. **21**: 571-572.
- Beavis, L. C. (1973). "Interaction of hydrogen with the surface of tye 304 Stainless Steel." J. Vac. Sci. Technol. **10**(2): 386-390.
- Becker, J. (1958). Solid State Physics.
- Behrisch, R. (1981). Sputtering by particle bombardment. Berlin, Springer-Verlag.
- Benvenuti, C. (1999). Molecular surface pumping: cryopumping. CERN Accelerator School. Vacuum Technology, Scanticon Conference Centre, Snekersten, Denmark.

- Bertinelli, F. and C. Hauviller (1986). Development of experimental vacuum chambers at Cern. Geneva, CERN.
- Bierlein, T. K., H. W. Newkirk, et al. (1957). Etching of Refractories and Cermets by Ion Bombardment. Washington, Hanford Labor., General Electric.
- Biersack, J. P. and L. G. Haggmark (1980). "A monte carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets." Nuclear Instruments and Methods **174**: 257-269.
- Brown, E. A. and J. H. Leck (1955). J. Appl. Phys **6**: 161.
- Burt, R. B., J. S. Colligon, et al. (1961). Brit. J. Appl Phys **12**: 396.
- Calder, R. S. (1974). "Ion induced gas desorption problems in the ISR." Vacuum **24**(10): 437-443.
- Carter, G. (1959). Vacuum **9**: 190.
- Carter, G. and D. G. Armour (1981). "The interaction of low energy ion beams with surfaces." Thin Solid Films **80**: 13-29.
- Carter, G. and J. H. Leck (1959). Brit. J. Appl Phys **10**: 364.
- Chambers, A., R. K. Fitch, et al. (1989). Basic vacuum technology. Bristol, Adam Hilger.
- Cobic, B., G. Carter, et al. (1961). "Further investigations of the bistable operation of the Bayard-Alpert Gauge." Vacuum **11**: 247-251.
- Cohen, S. A. (1976). "Vacuum and wall problems in precursor reactor tokamaks." J. Vac. Sci. Technol. **13**(1): 449-462.
- Colligon, J. S. and J. H. Leck (1961). "Positive ion bombardment of metal surfaces." Trans 8 AVS Nat. Vac. Symp.: 275.
- Comsa, G. and G. Musa (1952). J. Scient. Instrum. **31**: 223.
- Comsa, G. and G. Musa (1957). Stud. Cercet. de Fizica **8**(2): 119.
- Corkhill, D. P. and G. Carter (1965). Proc. Conf on Electromagnetic Isotope separators related ion accelerators and their application to physics.
- Dawson, P. (1976). Quadrupole Mass Spectrometry. Amsterdam, Elsevier.
- de Segovia, J. L. (1966). Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química **52**(5 y 6): 163.

- de Segovia, J. L. (1999). Physics of outgassing. CERN Accelerator School. Vacuum Technology, Scanticon Conference Centre, Snekersten, Denmark.
- Dietrichs, E. (1993). Desorption of Condensed Gases from Cryogenic Surfaces by Energetic Ion Bombardment. Physics and Mathematics, Norwegian Institute of Technology: 65.
- Dylla, H. F., D. M. Manos, et al. (1993). "Correlation of outgassing of stainless steel and aluminium with various surface treatments." J. Vac. Sci. Technol. A **11**(5): 2623-2636.
- Edwards Jr., D. (1979). "Ion and electron desorption of neutral molecules from stainless steel (304)." J. Vac. Sci. Technol. **16**(2): 758-760.
- Erents, K. and G. Carter (1966). "Trapping and thermal re-emission of helium from polycrystalline tungsten." Vacuum **16**(10): 523-527.
- Erlandsson, R. "INFLUENCE OF OXYGEN AND WATER VAPOR ON THE ION INDUCED DESORPTION FROM STAINLESS STEEL." Journal of Vacuum Science and Technology **19**(3): 748-753.
- Erlandsson, R. (1980). "ION INDUCED DESORPTION FROM STAINLESS STEEL STUDIED WITH ISOTOPE TECHNIQUES." Applications of Surface Science **6**(4): 473-488.
- Farell, G. and B. D. Eghawary (1980). J. Nucl. Mater. **93&94**: 834.
- Fischer, E. (1972). "Two Kilometers at 10e-10 Torr. The CERN Intersecting Storage Rings for Protons." J. Vac. Sci. Technol. A **9**(4): 1203-1208.
- Ginot, P. (1978). J. Nucl. Mater. **76-77**: 30-40.
- Grant, W. A. and G. Carter (1965). "Ion trapping and gas release phenomena." Vacuum **15**(10): 477-490.
- Gröbner, O. (1995). "Vacuum system for LHC." Vacuum **46**(8-10): 797-801.
- Gröbner, O. (1998). The LHC Vacuum System. Geneva, CERN.
- Gröbner, O. (1999). Dynamic outgassing. CERN Accelerator School. Vacuum technology, Scanticon Conference Centre, Snekersten, Denmark.
- Gröbner, O. and R. S. Calder (1973). Beam induced gas desorption in the Cern Intersecting Storage Rings. PAC 73, San Francisco.

- Grove, W. R. (1852). "On the Electro-Chemical Polarity of Gases." Phil. Trans. Roy. Soc. **142**: 87.
- Hagstrum, H. D. (1956). Physical Review **104**: 672.
- Hauviller, C. (1993). Design of vacuum chambers for experimental regions of colliding beam machines. Geneva, CERN.
- Hilleret, N. (1980). Variation of the ion induced desorption yields with temperature and the nature of incident ions. The Fourth Interantional Conference on Solid Surfaces
The Third European Conference on Surface Science. D. A. Degras and M. Costa. Cannes, France, Le Vide, les couches minces num 201. **2**: 1221-1224.
- Hilleret, N. and R. Calder (1977). Ion desorption of condensed gases. Geneva, Cern.
- I.R. Collins, O. G., O.B. Malyshev, A. Rossi, P. Strubin and R. Veness (1999). Vacuum Stability for Ion Induced Gas Desorption. Geneva, CERN.
- James, L. H. and G. Carter (1962). J. Elec & Control **12**: 63.
- Jones, A. W., E. Jones, et al. (1972). Investigations by techniques of Electron Stimulated Desorption of the merits of glow discharge cleaning of the vacuum chamber of the ISR. Geneva, CERN: 10 p.
- Jones, A. W., E. Jones, et al. (1973). Alumino-silicate alkali ion sources: compatibility with ultrahigh vacuum and application to the ISR pressure-surface problems. Geneva, CERN: 14 p.
- Kaminsky, M. (1965). Atomic and ionic impact phenomena on metal surfaces, Springer-Verlag.
- Keywell, F. (1955). "Measurements and Collision-Radiation damage Theory of High-Vacuum Sputtering." Physical Review **97**(6): 1611-1619.
- Kornelsen, E. V. (1961). "The desorption of ionically trapped argon from tungsten." Trans 8 AVS Nat. Vac. Symp.: 281.
- Kornelsen, E. V. (1964). "The ionic entrapment and thermal desorption of inert gases in tungsten for kinetic enrgies of 40 eV to 5 keV." Can. J. Physics **42**: 364-381.
- Kornelsen, E. V. and Sinha (1966). Appl. Phys. Lett. **9**: 112.
- Kuchai, S. A. and A. M. Rodin (1958). Soviet J. Atomic Energy **4**: 277.

- Laegreid, N. and G. K. Wehner (1961). "Sputtering yields of metals for Ar^+ and Ne^+ ions with energies from 50 to 600 eV." J. Appl. Phys **32**(3): 365.
- Lewin, G. (1965). Fundamentals of Vacuum Science and Technology, McGraw Hill Inc.
- LHC-Study-Group (1995). The Large Hadron Collider. Geneva, CERN.
- Lozano, M. P. (2001). Ion induced desorption yield measurements for Copper and Aluminium. Geneva, CERN.
- MacDonald, R. J., E. Taglauer, et al. (1980). "The effect of CO adsorption on ion and photon yields from ion bombarded metal surfaces." Appl. Surf. Sci. **5**: 197-211.
- Maddix, H. and M. A. Allen (1963). Trans 10 AVS Nat. Vac. Symp.: 197.
- Magyari, K. and M. Gautier "Medidas de sensibilidad en 50 manómetros SVT 305." Comunicación privada
- Malyshev, O. (1999). The energy of ions bombarding the vacuum chamber walls. Geneva, CERN.
- Malyshev, O. and A. Rossi (2000). Ion desorption vacuum stability in the LHC-The multigas model. Geneva, CERN.
- Malyshev, O. B. (2000). The ion impact energy on the LHC vacuum chamber walls. Geneva, CERN.
- Malyshev, O. B. and A. Rossi (1999). Ion desorption stability in the LHC. Geneva, CERN.
- Massey, H. S. and E. H. S. Burhop (1952). Electronic and ionic impact phenomena. Oxford, Clarendon Press.
- Mathewson, A. (1993). Vacuum Technology for Superconducting Colliders. IEEE Particle Accelerator Conference, Washington DC.
- Mathewson, A. G. (1976). Ion induced desorption coefficients for Titanium alloy, pure aluminium and stainless steel. Geneva, CERN.
- Mathewson, A. G. (1976). The surface properties of Inconel 600 and Inconel 625 studied by scanning electron microscopy, auger electron spectroscopy and ion induced desorption. Geneva, CERN.
- Mathewson, A. G. (1993). "Vacuum problems in particle accelerators due to interaction of synchrotron radiation, electron and ions with surfaces." Vacuum **44**(5-7): 479-483.

- Menzel, D. (1975). Desorption phenomena. Interactions on Metal Surfaces. R. Gomer, Springer-Verlag. **4**.
- O.E., A. and G. Bruce (1961). Nuclear Instruments and Methods **11**: 257.
- Paul, W., H. P. Reinhard, et al. (1958). Z. Phys **152**: 143.
- Paul, W. and H. Steinwedel (1953). "Z. Naturforschung." **80**: 448.
- Peña, J. L. (1981). "Auger electron spectroscopy (AES) studies of argon ion induced desorption of carbon from tantalum." Surface Science Letters **109**(3): L550-L554.
- Peña, J. L., J. W. Dieball, et al. (1981). "Argon ion impact desorption cross sections of chlorine and carbon from molybdenum." Journal of Nuclear Materials **102**(3): 267-271.
- Peña, J. L., J. W. Dieball, et al. (1981). "Argon ion impact desorption cross sections of chlorine and carbon from nickel." J. Vac. Sci. Technol. A **18**(2): 566-569.
- Peña, J. L., J. W. Dieball, et al. (1981). "Desorption of carbon from tungsten by argon ion bombardment." Nuclear Instruments and Methods **190**(2): 401-405.
- Pritchard, J. (1963). "Surface-potential study of the chemisorption of hydrogen and carbon monoxide on evaporated copper and gold films." Trans Faraday Soc. **59**: 437-452.
- Redhead, P. A., J. P. Hobson, et al. (1993). "The Physical Basis of Ultrahigh Vacuum." American Vacuum Society.
- Reed, R. I. (1962). Ion production by electron impact. London, Academic press.
- Robinson, M. T. (1962). Appl. Phys. Lett. **1**: 49.
- Sigmund, P. (1969). "Theory of Sputtering I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets." Physical Review **184**(2): 383-416.
- Smeaton, G. P. and G. Carter (1966). "Isothermal release of ionically pumped inert gases." J. Vac. Sci. Technol. **3**: 208.
- Southern, A. L., W. L. Willis, et al. (1963). "Sputtering experiments with 1- to 5- keV Ar⁺ ions." Journal of Applied Physics **34**(1): 153-163.
- Stark, J. (1908). Z. Elektrochem. **14**: 752.
- Stark, J. (1909). Z. Elektrochem. **15**: 509.
- Strotzer, G. (1958). Zeitschrift fur Angewandte Physik **10**: 27.

- Strotzer, G. (1959). Zeitschrift fur Angewandte Physik **11**: 223.
- Stuart, R. V. and G. K. Wehner (1962). "Sputtering yields at very low bombarding ion energies." J. Appl. Phys **33**(7): 2345.
- Taglauer, E., W. Heiland, et al. (1979). "The influence of adsorption energies on ion impact desorption of surface layers." Surf. Sci. **89**: 710-717.
- Taglauer, E., W. Heiland, et al. (1980). "Ion beam induced desorption of surface layers." Nuclear Instruments and Methods **168**(1-3): 571-577.
- Tompkins, F. C. (1978). Chemisorption of gases on metals, Academic Press.
- Turner, W. C. (1996). "Ion desorption stability in superconducting high energy physics proton colliders." J. Vac. Sci. Technol. A **14**(4): 2026-2038.
- Varnerin, J. and J. H. Carmichael (1955). J. Appl. Phys **26**: 782.
- Varnerin, J. and J. H. Carmichael (1957). J. Appl. Phys **28**: 913.
- Waelbroeck, F. (1976). J. Nucl. Mater. **63**: 437.
- Wehner, G. K. (1955). Advances in Electronics and Electron Physics **7**: 239.
- Weijnsfeld, C. H. (1967). Philips Res. Rep. Suppl. **2**.
- Winters, H. F. (1971). "Sputtering of chemisorbed nitrogen with Ar+." J. Vac. Sci. Technol. **8**: 17-21.
- Winters, H. F. and P. Sigmund (1974). "Sputtering of chemisorbed gas (nitrogen on tungsten) by low-energy ions." J. Appl. Phys **45**(11): 4760-4766.
- Winters, H. F. and E. Taglauer (1987). "Sputtering of chemisorbed nitrogen from single-crystal planes of tungsten and molybdenum." Physical Review B **35**(5): 2174-2187.

SÍMBOLOS

A	Área de la muestra bombardeada por el haz de iones de argón
d	Diámetro del haz de iones incidentes en la muestra (cm)
d_c	Diámetro de la conductancia utilizada para determinar la velocidad de bombeo en la cámara de análisis
Δp_M	Variación de la presión parcial del gas M (mbar)
e	Carga electrón ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C)
$I_{m/q}^+$	Corriente iónica medida en el QMS para la masa m/q (A)
$I_{m/q,r}^+$	Corriente iónica medida en el QMS para la masa m/q antes de empezar el bombardeo con iones en la muestra (A)
I_{Ar}^+	Corriente medida en la muestra (A)
$I_{m/q}^+(M)$	Corriente iónica medida en el QMS para la masa m/q para al gas M
I_{BA}^+	Corriente iónica medida en el manómetro Bayard-Alpert
$I_{e,BA}^-$	Corriente electrónica de emisión del manómetro Bayard-Alpert
$I_{e,QMS}^-$	Corriente electrónica de emisión del QMS
n_d	Número de moléculas desorbidas
n_a	Número de moléculas adsorbidas
p_t	Presión total en la cámara de análisis según el manómetro Bayard-Alpert (mbar)
$p_{t,r}$	Presión total en la cámara de análisis según el manómetro Bayard-Alpert antes de empezar el bombardeo con iones de la muestra (mbar)
S_M	Velocidad de bombeo para el gas M ($l.s^{-1}$)
$S_{BA}(M)$	Sensibilidad del manómetro Bayard-Alpert correspondiente al gas M
$S_{QMS}(M)$	Sensibilidad del QMS correspondiente al gas M
σ_i	Sección eficaz total de desorción del estado de adsorción i (cm^2)
T	Temperatura (K)

PUBLICACIONES Y COMUNICACIONES

1. **Ion induced desorption by Ar^+ ions from Al, Cu(OFHC) and films of Cu growth on stainless steel**

M.P. Lozano, N. Hilleret and J.L. de Segovia

Surface and Interface Analysis 35 (2003) 738-742

2. **Ion-induced desorption yield measurements from copper and aluminium**

M.P. Lozano

Vacuum 67 (2002) 339-345

3. **XPS analysis of the activation process in non-evaporable getter thin films**

M.P. Lozano and J. Fraxedas

Surface and Interface Analysis 30 (2000) 623-627



Reunido el tribunal que suscribe en el día
de la fecha, acordó calificar la presente Tesis
doctoral con SOBRESALIENTE CUM LAUDE

MADRID 9 JUL 2004

Supplán

Dr.

Howl

En un día

había